



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia de Energia**

**BLENDAS DE BIOQUEROSENE E QUEROSENE DE
AVIAÇÃO: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E
ESPECTROMÉTRICA**

**Autor: Alair Pereira Freire
Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz**

**Brasília, DF
2014**



Alair Pereira Freire

Blendas de bioquerosene e querosene de aviação: caracterização térmica e espectrométrica

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito final para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Freire, Alair P.

**Blendas de bioquerosene e querosene de aviação:
caracterização térmica e espectrométrica. /**

Alair Pereira Freire. Brasília: UnB, 2014. 51p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Sandra Maria
da Luz.

1. Bioquerosene de aviação. 2. Estabilidade térmica oxidativa.
3. Termogravimetria 4. Espectrometria de IV. Luz, Sandra Maria
da. II. Dr^a.

CDU Classificação

Blendas de Bioquerosene e Querosene de Aviação: Caracterização Térmica e Espectrométrica.

Alair Pereira Freire

Monografia submetida como requisito final para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 26/11/2014, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profª Drª Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientadora

Profº Dr Thiago Oliveira Rodrigues, EFL/ FT
Membro Externo Convidado

Drª Patrícia Regina Sobral Braga, UnB/FGA
Membro Interno Convidado

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

A Deus, pela vida.

À minha família, Companheira, Luciene Auxiliadora Salerno; filhos, Ana Beatriz Salerno Freire (Bia) e João Gabriel Salerno Freire por ter sacrificado, juntos comigo, o precioso tempo, para que eu pudesse concluir com êxito o curso.

A todos os mestres que contribuíram para mais esta etapa da minha vida em especial minha orientadora, Sandra, por ter, de pronto, aceitado o meu pedido para que me orientasse.

Ao Eduardo Soriano, Coordenador geral interino de tecnologias setoriais da Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ministério de Ciências, Tecnologia e Inovação, por ter nos concedido uma entrevista no dia 10/03/2014 que muito esclareceu e contribuiu para o desenvolvimento desta primeira etapa do trabalho a respeito das tecnologias de produção de biocombustíveis.

Aos meus colegas, por ter sempre aceitado as diferenças, sempre atravessando a jornada árdua de um curso de graduação irmanados, daí o meu sucesso.

Aos colegas do laboratório da pós graduação em Integridade de Materiais da Engenharia da UnB, Janaíne, Rosineide e Vitor, por me auxiliaram nas interpretações de dados das análises de TG/FTIR.

A todos aqueles que me desejaram boa sorte...

RESUMO

Hoje todos os setores energéticos estão se modernizando no sentido de criarem tecnologias de consumo de energia com qualidade ambiental, a fim de contribuir com a diminuição das emissões de gás carbônico emitidos na atmosfera, e consequentemente se tornar um dos setores menos dependentes da energia de fontes minerais. As empresas do setor aéreo estão sendo pressionadas por lei a adotarem biocombustíveis como fonte de energia nas aeronaves. Deste modo, este trabalho tratou de verificar o quanto a adição do bioquerosene do óleo de babaçu ao querosene de aviação interfere na estabilidade térmica do combustível. E verificou a qualidade dos gases provenientes dos processos de queima. O bioquerosene foi produzido a partir do óleo de babaçu, mediante processo de transesterificação, e em seguida a destilação a vácuo. O querosene de aviação foi adquirido no Aeródromo Botelho às margens da BR-251 saída de São Sebastião Distrito Federal para Unaí Minas Gerais. As blendas foram preparadas nas proporções de 10% e 20% em volume de bioquerosene em querosene de aviação. Esses combustíveis, blendas e os produtos intermediários da obtenção do bioquerosene de babaçu foram analisados por espectroscopia de infravermelho por Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance, ATR) a fim de avaliar a eficácia da transesterificação e os grupos funcionais presentes nesses materiais. Além disso, os combustíveis e blendas foram submetida à análise de termogravimetria (TGA) acoplada a espectroscopia de infravermelho (FTIR). Ao mesmo tempo, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi aplicada, pela simultaneidade do equipamento, obtendo-se informações relacionadas as entalpias envolvidas nos processos de evaporação e degradação. As análises foram realizadas a 5°C/min e 20°C/min, da temperatura ambiente até 300°C, sob atmosfera inerte (N₂) ou oxidativa (ar sintético) com fluxos de 50mL/min e 100mL/min. Os resultados obtidos, mediante a técnica de termogravimetria acoplada a de infravermelho com transformada de Fourier, mostrou-se eficaz para se analisar a estabilidade térmica, entalpia de vaporização e a composição dos produtos do aquecimento do querosene, bioquerosene do óleo de babaçu, e das blendas de 10% e 20% de bioquerosene em querosene. Os resultados mostraram que os combustíveis analisados são sensíveis às variações da taxa de aquecimento. A medida que aumentou a taxa de aquecimento, aumentou-se a estabilidade térmica e diminuiu-se a entalpia de vaporização. Mostrou-se que a adição de bioquerosene do óleo de babaçu ao querosene não interferiu significativamente na estabilidade térmica do querosene. Mediante o resultado de espectrometria observou-se que os combustíveis analisados são oxidativamente estáveis quando submetidos às condições termodinâmicas dos ensaios realizados. A adição do bioquerosene do óleo de babaçu ao querosene de aviação não interferiu significativamente na estabilidade térmica oxidativa do querosene de aviação.

Palavras-Chave: Bioquerosene de Babaçu, Transesterificação, Estabilidade Térmica, TGA acoplado a FTIR, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

ABSTRACT

Today all energy sectors are modernizing towards building energy consumption technologies with environmental quality, in order to contribute to the reduction of carbon dioxide emissions released into the atmosphere, and thus become one of the sectors less dependent on energy sources minerals. The airlines in the world are being pressured by law to adopt biofuels as an energy source on the aircraft. Thus, this study tried to verify how much the addition of babassu oil to biokerosene jet fuel interferes with the thermal stability of the fuel. And verified the quality of the gases from burning processes. Biokerosene was produced from babassu oil through transesterification process, and then vacuum distillation. The jet fuel was purchased in Airfield Botelho along the BR-251 output São Sebastião Distrito Federal to Unai Minas Gerais. The blends were prepared in the proportions of 10% and 20% by volume of Biokerosene in kerosene. These fuels, and blends of obtaining intermediates Biokerosene babassu oil were analyzed by infrared spectroscopy by Attenuated Total Reflectance (Attenuated Total Reflectance, ATR) to assess the efficacy of transesterification and the functional groups present in these materials. Furthermore, fuels and blends were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) coupled with infrared spectroscopy (FTIR). At the same time, the differential scanning calorimetry (DSC) was also applied by simultaneous equipment, obtaining the related information involved in enthalpy of evaporation and degradation processes. The analyzes were performed at 5°C/min and 20°C/min from room temperature to 300°C under inert atmosphere (N₂), or oxidative (synthetic air) flow to 50 mL/min and 100 ml/min. The results obtained by thermogravimetry coupled with infrared technique Fourier transform, mostrou is effective to analyze the thermal stability of vaporization enthalpy and composition of products of kerosene heater, Biokerosene babassu oil, and blends of 10% and 20% in kerosene biokerosene. The analyzed results showed that the fuels are sensitive to heating rate variations. As the increased rate of heating, is increased and decreased thermal stability to heat of vaporization. It was shown that the addition of biokerosene babassu oil kerosene did not interfere significantly in the thermal stability of kerosene. Upon the result of spectrometry it was found that the analyzed fuels are oxidatively stable when subjected to conditions of thermodynamic ensaios performed. The addition of the babassu to aviation kerosene oil bioqueroene did not significantly interfere in the oxidative thermal stability of jet fuel.

Keywords: Biokerosene of babassu, transesterification, Thermal Stability, TGA coupled to FTIR, Differential Scanning Calorimetry (DSC).

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO NATURAL E PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	10
FIGURA 2. DIAGRAMA REPRESENTATIVO DA DESTILAÇÃO DO BIODIESEL PARA OBTENÇÃO DO BIOQAV-100 COMERCIAL.	12
FIGURA 3. CONSUMO RELATIVO DE COMBUSTÍVEIS AERONÁUTICOS BASEADO NO NÚMERO DE PASSAGEIROS POR QUILOMETRO, EVOLUÇÃO HISTÓRICA E PROJEÇÃO DA DEMANDA DO TRANSPORTE AÉREO E RPK (HOOK ET AL, 2009).....	13
FIGURA 4. DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DAS FRAÇÕES DOS PRODUTOS DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO ESPALHADAS PELO MUNDO NO ANO DE 2006 (HOOK ET AL, 2009).	13
FIGURA 5. EVOLUÇÃO DO CONSUMO RELATIVO DO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO DEVIDO ÀS MELHORIAS TECNOLÓGICAS DAS TURBINAS E MOTORES AEROESPACIAIS (HOOK ET AL, 2009).	14
FIGURA 6. ESQUEMA BÁSICO DE UM EQUIPAMENTO TERMOGRAVIMÉTRICO.	18
FIGURA 7. CURVA GENÉRICA DE TGA OU TG (VERMELHO) E SUA DERIVADA, DTG (AZUL).	18
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO DE TGA-DSC ACOPLADO A UM FTIR (CANEVAROLO, 2007).....	19
FIGURA 9. FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS EXECUTADOS NA FASE EXPERIMENTAL DESTE TRABALHO.....	21
FIGURA 10. ETAPAS DESENVOLVIDAS DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE BABAÇU..	22
FIGURA 11. PRINCIPAIS ETAPAS DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: A) TRANSESTERIFICAÇÃO; B) DESTILAÇÃO; C) REMOÇÃO DA GLICERINA; D) BIODIESEL PURIFICADO.	23
FIGURA 12. EQUIPAMENTO USADO NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO BIOQUEROSENE.	24
FIGURA 13. FLUXOGRAMA DO RESUMO DAS ETAPAS DA METODOLOGIA PROPOSTA PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS BLENDS DE BIOQAV-100 E QAV-100.	25
FIGURA 14 ESPECTROS DE FTIR PARA A: FRAÇÕES PESADAS DA DESTILAÇÃO, DO BIOQUEROSENE, DO ÓLEO DE BABAÇU, E DA GLICERINA E B: BIOQAV-10, BIOQAV-20, BIOQAV-100 E QAV-100.....	27
FIGURA 15. CURVAS TGA OBTIDAS SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO A 50 ML/MIN E TAXA DE AQUECIMENTO DE 20°C/MIN PARA O BIOQUEROSENE, QUEROSENE, BLENDS DE 10% E 20% V/V.	29
FIGURA 16. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO NO ENSAIO DE TGA/FTIR COM A AMOSTRA DE BIOQUEROSENE SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO, FLUXO DE 50 ML/MIN E TAXA DE AQUECIMENTO DE 20 °C/MIN.....	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL BRASILEIRO ANP COMPARADO AO BIODIESEL DO ÓLEO DE BABAÇU OBTIDO POR VIEIRA (2013).....	9
TABELA 2: RELAÇÃO ENTRE A TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA.....	17
TABELA 3: CLASSIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS EVENTOS TÉRMICOS (TG).....	17
TABELA 4: RESULTADOS DE ESTABILIDADE TÉRMICA TGA, E DSC PARA OS MATERIAIS SOB DIFERENTES ATMOSFERAS, FLUXO DE GÁS E TAXA DE AQUECIMENTO.....	30
TABELA 5: ESTABILIDADE TÉRMICA OXIDATIVA DOS MATERIAIS SOB DIFERENTES ATMOSFERAS, FLUXO DE GÁS E RAMPA DE AQUECIMENTO..	34

SUMÁRIO

1.0. INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. BIODIESEL E BIOQUEROSENE NO CONTEXTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	3
2.2. BIOQUEROSENE COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO	6
2.3. DESTILAÇÃO DO BIOQUEROSENE BioQAV-100	11
2.4. CONTRIBUIÇÃO DA INSERÇÃO DO BIOQUEROSENE AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO	12
2.5. ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIOQUEROSENE ADICIONADO AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO	16
3.0. Objetivo	20
3.1. Objetivos específicos	20
4. METODOLOGIA	20
4.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	21
4.2. PREPARAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE BABAÇU	21
4.3 - DESTILAÇÃO DO BIODIESEL E OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LEVE DE BIOQUEROSENE	23
4.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDS BIOQUEROSENE/QUEROSENE	24
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA A PREPARAÇÃO DO BIOQUEROSENE E QUEROSENE POR FTIR	25
4.6. ANÁLISE TÉRMICA ACOPLADA A FTIR DAS BLENDS DE BIOQUEROSENE/QUEROSENE EM COMPARAÇÃO AOS COMBUSTÍVEIS PUROS	25
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS POR FTIR	26
5.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS PRODUTOS POR TGA E DSC	28
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA AO FTIR	32
6.0. CONCLUSÕES	36
7.0. REFERÊNCIAS	37

1.0. INTRODUÇÃO

Não se tem ao certo como os hominídeos (seres humanos) lá de suas cavernas dominaram e controlaram o fogo a fim de atender as suas necessidades emergentes. No entanto, pode-se observar que, desde então, vem se utilizando energia térmica proveniente da queima de matéria orgânica ou mineral para atender várias necessidades cotidianas. Fazendo uma releitura histórica verifica-se que o controle do fogo, ou seja, a combustão de materiais de forma controlada, como madeira, serragem, bagaço de cana e produtos refinados, além de proporcionar conforto, proporciona o desenvolvimento econômico e social. Vários setores de desenvolvimento social e econômico, como transporte, industrial e doméstico, são dependentes diretamente do consumo de energia térmica oriunda da combustão de materiais ou produtos orgânicos e minerais.

O desenvolvimento social e econômico tende sempre a criar demanda por mais energia. Entretanto, a produção de energia térmica a partir de fontes combustíveis fossilizadas tende a aumentar as taxas de emissões de gás carbônico na atmosfera e desta maneira contribui com o aumento do efeito estufa (FAPESP, 2010). Devido à preocupação com as emissões dos gases tóxicos e de efeito estufa, várias pesquisas estão sendo realizadas, e revelam que os padrões atuais de recursos energéticos e do uso de energia não são adequados para a manutenção do bem estar do ser humano e tão pouco para o equilíbrio ecológico, conforme reconhecido pelo tratado de Kyoto, (1997). Consequentemente, a construção de um futuro com energia sustentável será o grande desafio do século XXI.

Por outro lado, no que se tange a economia e a política, a dependência do petróleo como única fonte de energia combustível tem se mostrado em vários momentos instável e inviável devido às altas oscilações no preço do barril de petróleo (Llama *et al*, 2012).

Devido a estes fatores, por meio da ciência e das engenharias, várias pesquisas têm sido feitas a fim de se propor fontes de energia térmica menos danosas ao meio ambiente. Desde a década de 30, biocombustíveis refinados vêm sendo testados em motores e turbinas (Soccol *et al*, 2005). Desde então, técnicas de refino da matéria orgânica para produção de biocombustíveis estão sendo patenteadas e aceitas, homologadas e certificadas pelas instituições normalizadoras de cada país. No caso do

Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é quem trata destes trâmites.

A literatura mostra a evolução do refino do biodiesel para obtenção do bioquerosene. Nestes estudos, foi observada a preocupação que se deve ter quanto à qualidade destes biocombustíveis, no sentido de atender as recomendações contidas nas normas mundiais que certificam o biodiesel, como American Society for Testing Materials, (ASTM), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e European Standard for Biodiesel (EN14214) (Llama *et al*, 2012; Vieira, 2013). No entanto não foi discutido, dentre as poucas publicações existentes, relatos sobre a estabilidade térmica do bioquerosene de aviação nas condições de atomização no momento da injeção deste combustível na câmara de combustão. A condição térmica deste processo se dá em torno de 127°C a 800°C e 1 atm (Nascimento, 2004).].

Desta maneira, as técnicas de análise da estabilidade térmica e espectrométrica de querosene, bioquerosene do óleo de babaçu e das blends de 10% (BioQAV-10) e 20% (BioQAV-20%) de bioquerosene de óleo de babaçu em querosene, apresentaram resultados inovadores.

Avaliar a estabilidade térmica do bioquerosene nas condições de atomização no momento anterior à sua injeção na câmara de combustão se mostra importante, pois com o uso de técnicas adequadas, pode-se obter informações sobre as propriedades e comportamentos físico-químicos deste combustível. A atomização é um processo que consiste em deixar as partículas do combustível no menor tamanho possível de maneira a se permitir uma maior superfície de contato entre o combustível e o gás oxigênio na câmara de combustão, de maneira a adquirir a maior obtenção de energia útil para a turbina do avião. No caso do bioquerosene no processo de atomização lhe é fornecida energia. Neste procedimento pode acontecer a vaporização de parte do volume injetado, a não vaporização de parte do volume injetado e a vaporização de todo o volume injetado. Além do processo de vaporização, a energia fornecida para a atomização pode degradar as moléculas maiores em moléculas menores, e se a degradação for por craqueamento térmico, as moléculas craqueadas serão oxidadas na câmara de combustão, liberando desta forma energia útil para a turbina. Entretanto se a degradação no processo de atomização for oxidativa, terá se aí uma fonte de perda de energia e produtora de gases tóxicos e de efeito estufa, danosos ao meio ambiente (Nascimento, 2004).

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIODIESEL E BIOQUEROSENE NO CONTEXTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

No Brasil, o Plano Real dos anos 90 seguido do plano de crescimento e desenvolvimento social do século XXI possibilitaram o ingresso de milhares de consumidores ao patamar de compra, propiciando uma melhor qualidade de vida ao brasileiro. Desta maneira a demanda por produtos industrializados aumentou, em particular, a aquisição de automóveis (Yacooub, 2011).

O aumento da produção de bens duráveis demanda um aumento de consumo de energia em vários setores da cadeia produtiva e na distribuição dos bens no território nacional. Em geral, o combustível fóssil é usado como fonte de energia tanto no processo de fabricação quanto no transporte dos bens desde a saída da fábrica até o comércio aonde serão comercializados (FAPESP, 2008). No caso dos automóveis, o consumo do combustível se prolonga até o fim da vida útil do bem. Nas fábricas, os combustíveis são queimados em turbinas ou motores do ciclo Otto e ciclo Diesel. Já na distribuição dos artigos industriais ou agropecuários são realizados em caminhões, que também processam sua energia em motores do ciclo Otto (Nascimento, 2004).

O desenvolvimento econômico está vinculado ao uso de energia, e na sua maioria essa energia é obtida de fontes não renováveis, daí o agravante, a obtenção da energia para a produção e transporte dos artigos industrializados se dá mediante a combustão de combustíveis fósseis (CGEE, 2010). Em geral esses combustíveis são gasolina, querosene, diesel, óleo combustível, gás natural e gás liquefeito de petróleo (GLP) (Nascimento, 2004). O produto da combustão destes combustíveis são gases com propriedades tóxicas e causadoras do desequilíbrio ambiental (Yacoob, 2011). Existem relatos de estudos que apontam estes gases como causadores de várias enfermidades. De uma forma abrangente, as propriedades nocivas dos principais contaminantes incidem sobre doenças oftalmológicas, dermatológicas, cardiovasculares e principalmente as respiratórias, como enfisema, asma e câncer de pulmão. O artigo intitulado “poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana” (Mouresco, 2008), faz uma abordagem completa sobre o agravamento da saúde das pessoas urbanas causado pela má qualidade do ar devido às emissões de poluentes oriundos do processo de combustão dos combustíveis fósseis. Outros relatos os condenam como os principais agentes do efeito estufa (Vieira, 2013).

Por serem combustíveis de fontes não renováveis, a curto prazo, estas fontes podem se esgotar (MCT, 2002). Daí a reflexão como seria o mundo sem sua principal

fonte de energia? Então, por um lado percebe-se a importância do crescimento econômico e por outro as consequências negativas ao meio ambiente que o crescimento promove. Isto tem provocado a movimentação de vários setores da sociedade em busca de uma solução para o problema (Vieira, 2013).

A dependência da obtenção de energia a partir principalmente do petróleo expõe a economia mundial a um estado de fragilidade. Vários momentos na história das crises mundiais estão diretamente relacionados ao petróleo. A economia mundial está extremamente dependente dos preços do petróleo, principalmente porque as reservas de petróleo estão localizadas em lugares de instabilidade social e política o que leva a grandes oscilações nos preços (Llama, 2012) e a uma série de problemas de adaptação a fim de reestabelecer o equilíbrio econômico (Martin, 1997).

Neste contexto, o Brasil sofreu com a crise do petróleo de 1973 e naquele momento o governo brasileiro adotou uma política denominada de “Desaceleração Progressiva”. Na lista de estratégias adotadas pode se citar o desenvolvimento de vários projetos para a produção de álcool destinado a substituir a gasolina automotiva (Martin, 1997).

Diante dos fatos observa-se três aspectos inquietadores a respeito do uso de petróleo como fonte de energia.

1. Aspectos sociais, políticos e econômicos;
2. Aspectos ambientais; e
3. Esgotamento das fontes desta matéria-prima.

Como o conhecimento científico e as políticas de governo podem contribuir a fim de diminuir a participação do petróleo na matriz energética do país? No histórico da bioenergia no Brasil, a resposta culmina na busca de fontes de energias alternativas (CGEE, 2010; FAPESP, 2008).

Muitos grupos de pesquisas começaram a desenvolver estudos sobre a obtenção do biodiesel e muitos testes foram realizados no Brasil a partir do início da década de 80. Diferentemente do Proálcool, o consumo do biodiesel não entrou para o mercado de combustíveis com a popularidade que aquele combustível alcançou nas décadas de 70 e 80. No entanto, os grupos de pesquisas continuaram os estudos deste combustível no que se refere à tecnologia de biorrefino e pesquisas relacionadas à contribuição na mitigação da poluição ao meio ambiente. E então, nos anos 90 o biodiesel começou a ter popularidade. Em 1980, foi realizada uma pesquisa em Curitiba, pela American

Soybean Association, que avaliou o desempenho dos produtos de combustão de um combustível constituído de 20 % de biodiesel de soja e 80% de diesel mineral. Os testes foram realizados numa frota de 20 ônibus urbanos durante três meses consecutivos. O resultado, de acordo com os parâmetros de pesquisa, reconheceu uma redução de 35% das emissões de fumaça (Soccol, 2005).

Fazendo uma leitura mais cuidadosa observa-se que o consumo de biocombustíveis no mundo como fonte de combustível alternativo tem sido dependente do preço do diesel mineral proveniente do petróleo. Quando o barril do petróleo tem preços elevados, o biocombustível é uma alternativa para manter o equilíbrio econômico (Motta *et al*, 2004; Llama *et al*, 2012).

Portanto, pode-se ponderar que na concepção de governos e sociedade, o uso de biocombustíveis como gerador de energia pode ser uma solução para os problemas econômicos devido à instabilidade dos preços do barril de petróleo. E também, uma alternativa para mitigar o agravamento da poluição ambiental causado pela queima de combustíveis fósseis.

Tudo que foi mencionado até o momento foram fatos e aspectos preponderantes que culminaram no processo de legalização dos biocombustíveis, em particular a legislação que trata do biodiesel (ANP, 2012). Algumas instituições tiveram participação decisiva neste processo, por exemplo, o Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR - órgão vinculado à Secretaria de Ciências e Tecnologia e Ensino Superior, contribuindo desde a década de 80 com suporte técnico e científico na arte do refino do biodiesel. Na época, foi firmado entre o Ministério de Ciências e Tecnologia (MCT) e a Secretaria de Ciências e Tecnologia, o uso e aprimoramento da mistura de diesel, etanol anidro e biodiesel, e a criação do CERBIO - Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis. Simultaneamente, o MCT baixou a portaria 702 em 30/10/2002, instituindo o PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (MMA, 2007).

Mais tarde na resolução de número 14 de 11/05/2012 – DOU 18/05/2012, a diretoria da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, no uso de suas atribuições, alterou a lei 11097 de 13/01/2005 e estabeleceu as normas de produção, comercialização e transporte de biodiesel.

Neste contexto, o estudo sobre o bioquerosene, também, está contextualizado em todos os aspectos mencionados, por exemplo, no processo de desenvolvimento econômico, pois o aumento de poder aquisitivo da população fomentou o transporte

aéreo, demandando por combustíveis de aviação e por conseguinte, aumento das emissões de gases tóxicos e do efeito estufa (Martins, 1997). No Brasil as pesquisas acerca da produção do bioquerosene como combustível aeronáutico teve início do seu desenvolvimento na Universidade Federal do Ceará no final de 1970 (Martins, 1997). Após vários testes de bancada com turbinas, o novo combustível foi aprovado e homologado pelo Centro de Tecnologia Aeroespacial Brasileiro – CTA, e patentado como biodiesel e querosene vegetal de aviação no início da década 1980 (Araújo, 2014).

Mais recentemente, devido às pressões de vários setores da sociedade para se reduzir as emissões do gás carbônico e da inserção do conceito de sustentabilidade reunidas à instabilidade dos preços dos combustíveis de origem mineral, as pesquisas acerca do biorrefino do bioquerosene foram retomadas.

2.2. BIOQUEROSENE COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO

Atualmente estão em curso vários projetos de pesquisa em diversos países com o propósito de implementar o uso da bioenergia no transporte aéreo. O uso de combustíveis alternativos já vem sendo usado desde a concepção do motor a diesel na década de 30, e agora no século XXI alcançou significativa força na indústria aeronáutica. Os fatores que impulsionaram a busca pelos combustíveis alternativos foram: tornar o setor menos dependente do querosene mineral e mitigar a poluição atmosférica. A *International Air Transport Association*, IATA, anunciou um relatório anual em que seus associados assumiram a obrigatoriedade de usar 10% em volume de combustíveis alternativos em todo o combustível usado na indústria aeronáutica até 2017. De acordo com a IATA a indústria aeronáutica é responsável por 20% das emissões de todo CO₂ emitido à atmosfera pelo homem (Llama et al, 2010).

Existe uma limitação na variedade de combustíveis e biocombustíveis adequados para o uso aeronáutico. Para este mercado, os combustíveis devem apresentar alta densidade energética que permitam longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser suportado. Neste sentido, além do bioquerosene de aviação, encontramos registro do uso de etanol anidro para aeronaves agrícolas no interior do Brasil. Após 2 anos de desenvolvimento, a EMBRAER mediante a sua subsidiária Indústria Aeronáutica Neiva produziu o avião agrícola regulamentado e homologado para usar o etanol anidro (CGEE, 2010). Além de produzir os aviões agrícolas movidos a etanol

anidro, a EMBRAER fornece kits para conversão de aviões agrícolas a gasolina para etanol anidro (Silveira, 2006).

O bioquerosene para ser certificado como combustível comercial para fins aeronáuticos deverá conter as mesmas especificações preconizadas nas normas padrões nacionais e internacionais do querosene mineral (ABNT, 2008 e ASTM, 2010).

De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciências, Tecnologia e Inovação (2010), a gasolina de aviação utilizada nos motores de pistão e o querosene de aviação utilizado em turbinas aeronáuticas são os dois tipos de combustíveis aeronáuticos derivados do petróleo comercializados no Brasil.

A gasolina de aviação contém em sua estrutura 5 a 10 átomos de carbono. Os produtos de destilação com estas características são submetidos aos processamentos de reforma catalítica, isomerização, polimerização e alquilação, a fim de se obter um combustível com maior índice de octanagem. O nome comum da gasolina de aviação é GAV100LL. A GAV100LL deve apresentar cor azul, com ponto de ebulição final de 170°C, índice de desempenho superior a 130, teor de chumbo inferior a 0,56 g Pb/ L e ponto de congelamento inferior a -58°C. A AVCAS LL (Low Lead LL – baixo teor de chumbo) é considerada a gasolina de aviação com maior qualidade, apresenta um teor de chumbo inferior ao descrito na norma ASTM (2010).

No mercado internacional, o querosene recebe a denominação Jet-A1 e no Brasil QAV-1. O jet-A1 é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, cujas estruturas das moléculas são constituídas de 9 a 16 átomos de carbono. Este combustível é refinado a partir do óleo bruto, correspondendo à fração dos produtos na faixa de destilação compreendida no intervalo entre 150 e 290°C (CGEE, 2010).

A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) controla e aplica os regulamentos especificados nas normas ASTM (2010) e ABNT (2008). A ANP, na resolução de número 37, apresenta as características, os limites e os métodos para o biodiesel. A Tabela 1 mostra as principais propriedades para o biodiesel (Vieira, 2013).

Em geral, os combustíveis devem apresentar também alta densidade energética, permitir potências elevadas, apresentar volatilidade adequada, baixo ponto de congelamento, não conter água em solução, ser quimicamente estável e apresentar baixa corrosividade. Estas qualificações devem ser apresentadas a fim de atender as exigências de desempenho, transporte, armazenamento e segurança (CGEE, 2010).

O bioquerosene de aviação (BioQAV-100) é um combustível derivado de fontes de origens naturais podendo ser animal ou vegetal. As fontes vegetais são oleaginosas constituídas de óleos leves ricos em glicerídeos contendo cadeias moleculares de ácidos graxos com 6 a 14 átomos de carbono. As fontes que tem atendido tais exigências são os óleos de coco, palma, camelina e babaçu. O bioquerosene de aviação (BioQAV-100) é quimicamente definido como um metil éster de ácido graxo. As suas cadeias moleculares devem ser leves contendo essas mesmas quantidades de átomos de carbono (6 a 14) (Llama *et al*, 2012). O seu biorrefino pode ser desenvolvido por diversos processos, sendo eles químico, termoquímico ou por rotas bioquímicas (CGEE, 2010). Neste trabalho serão apresentados relatos pesquisas científicas que usaram a rota química que tem como princípio as transformações químicas por esterificação e transesterificação.

Experimentos têm mostrado que para atender as normas de certificações, o BioQAV-100 deve ser misturado ao querosene mineral na proporção máxima de 20% em volume (Llama *et al*, 2012; Vieira, *et al*, 2013).

Os óleos de soja, colza, sebo e pinhão, de acordo com a segurança (CGEE, 2010), também estão sendo pesquisados e apontados como alternativa de matéria-prima para combustíveis em turbinas aeronáuticas.

Na patente intitulada “*Process for the production Aviation Biokerosene and Aviation Kerosene composition*” proposta por (Vieira *et al*. 2013) ensina como se desenvolve todos os passos para produção do bioquerosene de aviação BioQAV-100, desde a transesterificação do óleo vegetal até o processo de destilação.

O óleo natural rico em triglicerídeos (trigliceróis) líquidos é submetido a uma série de etapas de processamentos físicos e químicos. O óleo destinado à produção do biodiesel deve apresentar um índice de acidez em torno de 0,07 a 1,6 graus de acidez. O ideal é que este índice seja de 0,07 ° de acordo com dados publicados por Llama (2012). Caso contrário faz-se necessário realizar a etapa de esterificação. Esta etapa consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos minerais, como o ácido sulfúrico.

Tabela 1: Especificação do biodiesel brasileiro ANP comparado ao biodiesel do óleo de babaçu obtido por Vieira (2013).

Aspectos	Propriedades	ANP	Biodiesel
Aspecto visual		LII	Claro e Limpo
Volatilidade	Densidade a 15°C (ASTM D4052) kg/m ³	850 a 890	871,1
	Ponto de fumaça a 40°C (ASTM D93) °C	100 min	115,0
Fluidez	Viscosidade a 40°C (ASTM D445) cSt	3 a 6	2,8914
	Entupimento do filtro ponto de Gelo (ASTM D6371) °C	-	7
Composição	Conteúdo de ésteres (CENPS) % em massa	96,6 min	98,74
	Total de enxofre (ASTM D5453) mg/ kg	50 max	5,4
Combustão	Carbono residual, 100% destilado (ASTM D4530) % massa	0,05 max	-
	Número. De Cetanos (ASTM D6890)	Recorde	-
Contaminantes	Água e sedimento. (ASTM D2709) % massa	-	0,1
	Água por Karl Fisher (ASTM D6304)	500	550
	Sódio e Potássio (EN14108/14109) mg/ kg	5 máx	1
	Cálcio e Magnésio (EN14538) mg/ kg	5 máx	1
	Fósforo (Plasma CENPES) mg/ kg	10 máx	1
	Glicerina livre (ASTM D 6584) % massa	0,02	0,01
	Glicerinas totais (AOCS) % massa	0,25 máx.	0,134
	Monoglicerídeos (ASTM D 6584) % massa	Record	0,58
	Diglicerídeos (ASTM D 6584) % massa	Record	0,11
	Triglicerídeos (ASTM D 6584) % massa	Record	0,66
	Metanol ou etanol (CNPES) % massa	0,2 máx.	0,01
	Total de contaminantes (EN 12662) mg/kg	24 máx.	72,6
	Grau de acidez (ASTM D 664) mgKOH/g	0,5 máx.	0,06
	Valor de Iodo (EN14111) g/100g	Record	20
	Estabilidade oxidativa a 100°C (EN 114112) min.	6 min	18,7

Na condição de índice de acidez adequado, o óleo é misturado com metanol ou etanol a um catalisador alcalino, geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em um reator onde ocorre o processo de transesterificação (Allinger, 1971). A transesterificação deve ser conduzida em um, dois ou três estágios em reatores de processos contínuos ou em bateladas. No caso da produção do biodiesel ser destinada a produção do bioquerosene o sistema de biorrefino deve ser dimensionado de tal forma que tanto o biodiesel produzido quanto o bioquerosene de aviação (BioQAV-100) tenha suas qualidades físico-químicas de acordo com as normas internacionais e nacionais. A Figura 1 mostra os detalhes do processo de obtenção do biodiesel.

Após a separação da glicerina o biodiesel é enviado para um sistema de purificação a fim de remover os excessos de metanol, resíduos de catalisadores, sabões e outros contaminantes. As etapas de purificação consistem em lavagem com água desmineralizada, secagem, adsorção com resina ou qualquer outro tipo de adsorvente, evaporação do metanol com destilação à vácuo e separação da fase líquida contendo impurezas, ou a combinação destes processos, incluindo outros estágios tais como resfriamento para cristalização de impurezas, filtração ou centrifugação de impurezas (Vieira, 2013).

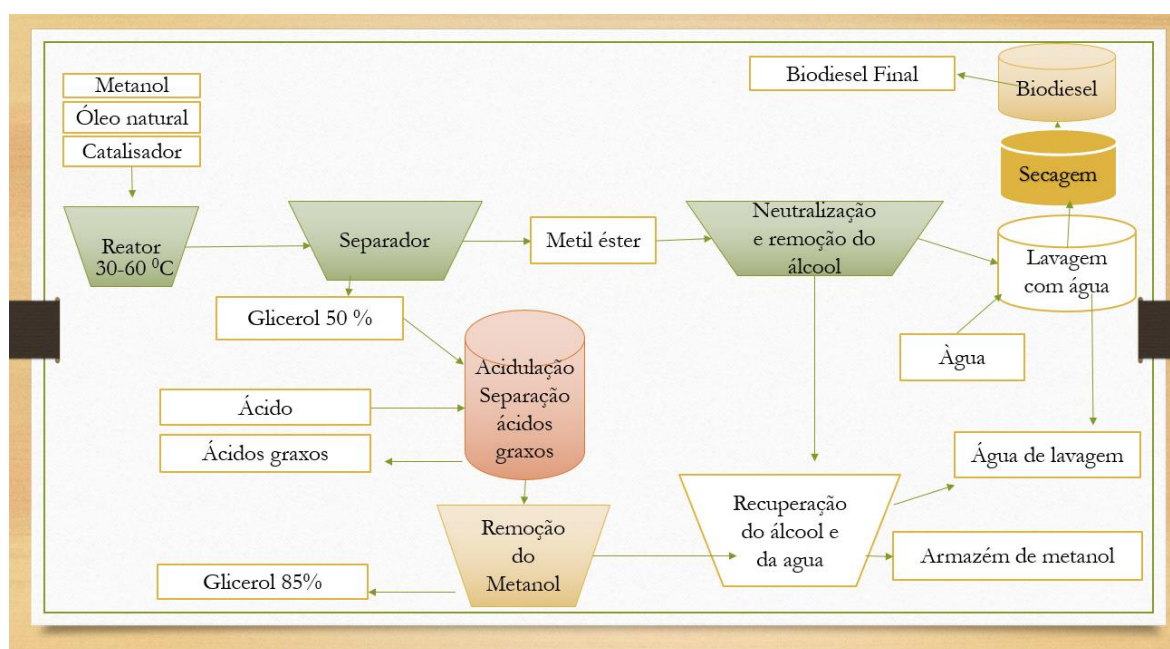


Figura 1. Diagrama representativo da transesterificação do óleo natural e produção do biodiesel.

De maneira geral, seja qual for o processo adotado, este deve reduzir as impurezas na carga a valores abaixo dos valores especificados ao biodiesel. Essa margem deve ser suficientemente compensada pelos incrementos de concentração devido às retiradas das

frações de ésteres leves. Consequentemente o grau de severidade da transesterificação e purificação deve ser aumentado.

Após este processo o biodiesel é transferido para um sistema de destilação a vácuo, onde aquelas frações mais leves constituídas com cadeias de carbono contendo entre 6 a 14 átomos de carbono são separadas, e que após os tratamentos adequados, tais como, lavagem correção do pH e secagem, constituirá o bioquerosene do óleo de babaçu (BioQAV-100).

2.3. DESTILAÇÃO DO BIOQUEROSENE BioQAV-100

Por ser um combustível relativamente novo no sistema de transportes aeronáuticos, as normas de qualidade para o bioquerosene de babaçu (BioQAV-100) ainda não estão definidas, para tanto faz-se uso da norma vigente para o querosene mineral de aviação. Preconiza-se que os éster de metila do ácido graxo, substâncias constituintes do bioquerosene (BioQAV-100), devem ter de 6 a 14 átomos de carbono no máximo, isso para atender as especificações químicas e físicas de combustão exigidas pela mecânica de funcionamento das turbinas nos ambientes de vôo para se garantir segurança no transporte em geral (Siveira, 2013).

O processo de obtenção do bioquerosene de babaçu (BioQAV-100) a partir do biodiesel ocorre por destilação. Esse processo consiste em submeter o biodiesel a um sistema de aquecimento à baixa pressão isso porque as moléculas de metil-éster são sensíveis a temperaturas elevadas, ou seja, apresentam baixa estabilidade térmica oxidativa. Sendo assim, para viabilizar o processo de separação daquelas frações mais leves, diminui-se a pressão interna do destilador e dessa forma diminui-se também a temperatura de destilação. As condições ideais de operação da torre de destilação, como temperatura, pressão, taxa de refluxo e número de estágios de fracionamento variam de acordo com a matéria-prima selecionada e do rendimento desejado para o bioquerosene de babaçu BioQAV-100 no processo (Vieira *et al*, 2013). A Figura 2 traz de forma resumida os passos do processo de destilação do biodiesel para obtenção do bioquerosene de babaçu BioQAV-100

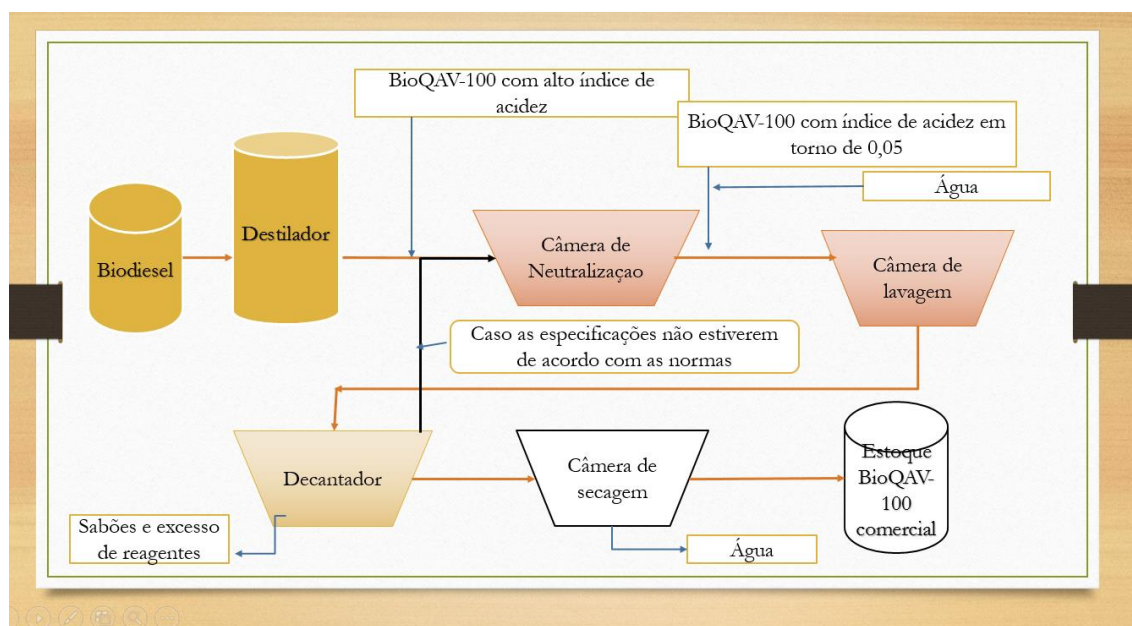


Figura 2. Diagrama representativo da destilação do biodiesel para obtenção do BioQAV-100 comercial.

A acidez dos produtos pode não estar atendendo as especificações. A fim de regular o índice de acidez do bioquerosene de babaçu (BioQAV-100), este é submetido ao processo de neutralização na câmara de neutralização. Nesta câmara, o bioquerosene de babaçu (BioQAV-100) é misturado à uma solução alcalina para se reduzir o grau de acidez abaixo de 0,5 mgKOH/g, ou por um valor estabelecido por normas regionais. Em seguida o produto é submetido à câmara de lavagem com água desmineralizada, em contra corrente. A próxima etapa é a decantação, nesta etapa são removidos os sabões e os excessos dos reagentes alcalinos usados na neutralização. Essas etapas podem se repetir até o número de vezes suficientes para atender a normatização de qualidade do biocombustível. O biodiesel de fundo também é tratado de maneira a atender as normas vigentes ao comércio do biodiesel. É importante notar que na rota de biorrefino do bioquerosene de babaçu (BioQAV-100) se obtém mais dois produtos com valor econômico agregado: o biodiesel e a glicerina.

2.4. CONTRIBUIÇÃO DA INSERÇÃO DO BIOQUEROSENE AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O estudo realizado por Hook *et al*, 2009 apresenta alguns resultados de um tratamento numérico denominado Revenue Passenger Quilometre (RPK). As empresas aéreas usam vários parâmetros contábeis e econômicos de voo, sendo o RPK um desses parâmetros, esse é definido matematicamente como o produto dos fatores: número de

passageiros e número de quilômetros de voo. Os dados numéricos foram fornecidos pelas empresas de aviação Airbus e Boeing. O estudo foi publicado em 2009, conforme pode ser observado na Figura 3. A Figura 3 apresenta uma projeção futura da demanda de RPK para fins de transporte aéreo até 2026. De acordo com a projeção da curva, observa-se que as empresas Airbus e Boeing têm projetos de engenharia e design para as futuras aeronaves que permitirão aumentar o número de passageiros por voo.

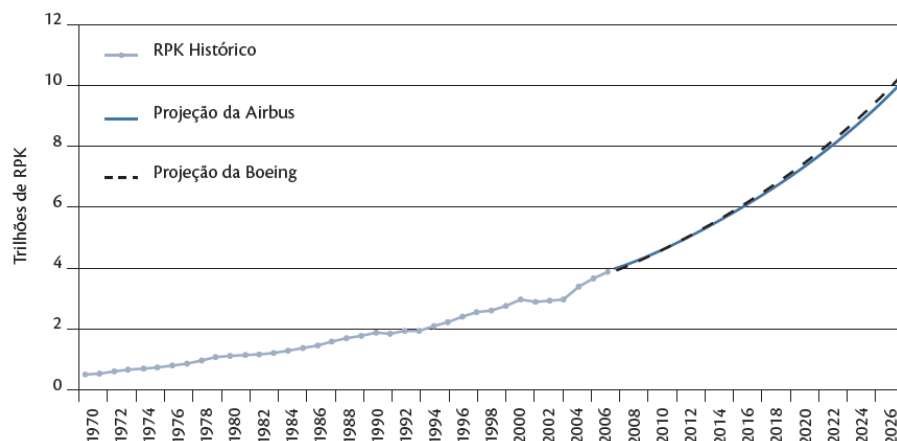


Figura 3. Consumo relativo de combustíveis aeronáuticos baseado no número de passageiros por quilômetro, evolução histórica e projeção da demanda do transporte aéreo e RPK (Hook et al, 2009).

A produção do óleo bruto em 2006 foi de 3,9 bilhões de toneladas. Deste total, 6,3% foi destinada à fração de combustíveis de aviação incluindo querosene e gasolina de aviação. A Figura 4 apresenta a produção de diferentes combustíveis nas refinarias espalhadas pelo mundo (Hook et al, 2009).

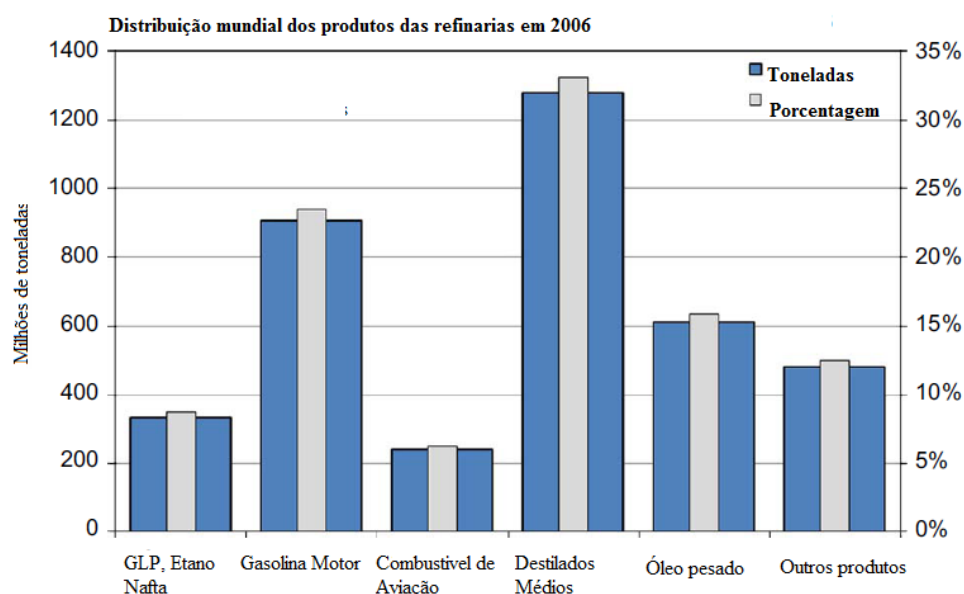


Figura 4. Distribuição mundial das frações dos produtos das refinarias de petróleo espalhadas pelo mundo no ano de 2006 (Hook et al, 2009).

A indústria de aviação vem investindo bastante em tecnologia no sentido de tornar os motores das aeronaves mais eficientes. Com relação aos aviões comerciais lançados em 1960, por exemplo, os atuais são 75% mais silenciosos e consomem 70% menos combustível (Airbus, 2007). De acordo com dados da Airbus e da Boeing observa-se que o consumo médio atual é menor que 5L/RPK e que os aviões modernos consomem 3,5L/RPK (Hook *et al*, 2009), conforme pode-se observar na Figura 5.

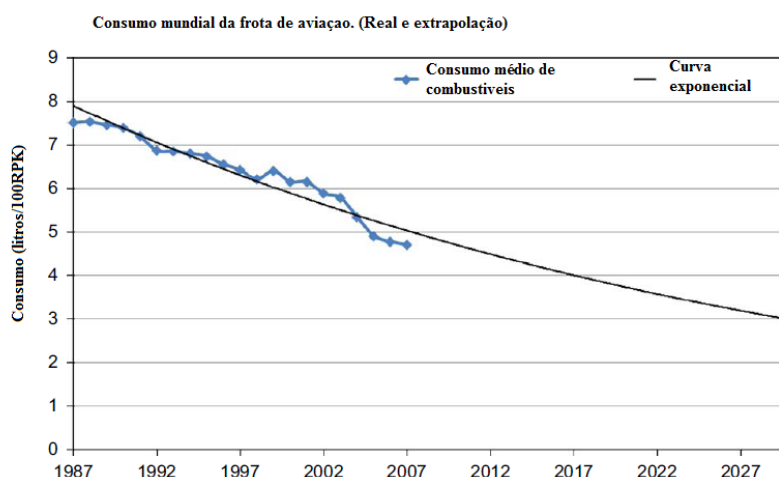


Figura 5. Evolução do consumo relativo do combustível de aviação devido às melhorias tecnológicas das turbinas e motores aeroespaciais (Hook *et al*, 2009).

De acordo com os dados apresentados nas Figuras 3 a 5, pode se observar que o investimento na tecnologia de motores aeronáuticos tem sido bastante positivo no que se refere a menor consumo de combustível, e por conseguinte maior receita comercial para as empresas e também menos emissões por passageiros transportados.

Mas isto, só, não resolve ou ameniza as questões como as oscilações elevadas nos preços do petróleo devido às instabilidades econômicas e sociais dos países produtores de petróleo, do esgotamento das fontes de petróleo, dos poços de petróleo e as emissões dos gases dos efeitos estufa.

Com relação a políticas de maior preservação do meio ambiente, vários setores da sociedade mundial têm pressionado as lideranças de estado de governo no sentido de criarem leis que obriguem os diversos setores industriais a criarem mecanismos para mitigarem as emissões de gases tóxicos e gases de efeito estufa, de tal maneira que vem surgindo efeitos. Autoridades e representantes de governo de vários países assinaram tratados e acordos, como o tratado de Kyoto (1997). Esse processo de legalização atingiu a indústria aeroespacial que é responsável pela emissão de 2% do gás CO₂ emitido por processos humanos. Neste sentido as empresas de aviação dos países da União Europeia se

submeteram a uma legislação Europeia que as obrigam o pagamento de uma taxa associada às emissões dos gases provenientes da combustão de combustíveis minerais (Llama *et al*, 2012).

A exemplo das empresas de aviação dos países da União Europeia, empresas de outros países vão estar sujeitas a uma taxa associada às emissões dos gases provenientes da combustão do combustível mineral provocantes do efeito estufa e isso sinaliza um aumento nos custos de operação das empresas aéreas (CGEE, 2010).

“...Em um processo desenvolvido com ativa participação da IATA, entidade que reúne as companhias aéreas de todo o mundo e em boa medida ativado pela pressão desencadeada pela União Europeia para taxar as emissões de carbono, no âmbito do Protocolo de Kyoto, diversas empresas tem promovido voos de demonstração utilizando biocombustíveis, enquanto outras empresas passaram a oferecer tecnologia e/ou biocombustíveis para esse fim...” (CGEE, 2010)

Por fim tem se que setores da indústria aeronáutica estão apostando nos biocombustíveis como alternativa imediata, para que paulatinamente o setor se torne autossustentável no abastecimento energético. É claro que para isto outros setores devem ser estudados, como por exemplo, os setores agrícolas. Então a adoção do uso de um biocombustível é um desafio que vai além da indústria de refino (CGEE, 2010).

Mediante o estudo apresentado nessa seção observou se que o empenho dos setores de desenvolvimento tecnológico, agroindústria, energia e político, no sentido de desenvolver tecnologias de processamento da matéria prima e de transformação desses insumos em biocombustíveis e políticas agrarias, propiciará a formação de um mercado de biocombustíveis aeronáuticos que contribuirá no combate ao aumento contínuo das taxas de gases do efeito estufa na atmosfera, permitirá, também, o mercado desse setor ser menos dependente das fontes tradicionais de combustíveis, e garantirá um futuro mais seguro no que se refere a insegurança relacionada a escassez dos combustíveis fósseis.

2.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIOQUEROSENE ADICIONADO AO QUEROSENE DE AVIAÇÃO

Quando se aplica o primeiro princípio da termodinâmica ao processo de combustão de um combustível usa-se a seguinte solução entálpica descrita na equação 1. A entalpia específica de formação do combustível é igual a soma das entalpias específicas de formação de cada produto de combustão, mais a variação de entalpia de cada produto da reação:

$$h_{fcomb} = \sum_1^n \gamma_{i*} [h_i^0 + c_{pi}(T_f - T_0)] \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

h_{fcomb}	Entalpia de formação do combustível
γ_{i*}	Coeficiente estequiométrico da substância i
h_i^0	Entalpia de formação da substância i
c_{pi}	Calor médio de formação da substância i
T_f	Temperatura final da combustão
T_0	Temperatura inicial do sistema.

Pode-se observar que se em um sistema de combustão, como em uma turbina de avião, se houver perdas de massa de combustível, por qualquer razão, terá se consequentemente, perda no rendimento energético da combustão. Nos casos das turbinas movidas a querosene o combustível antes de queimar passa pelo processo de evaporação. Desta maneira, parte da energia é dissipada neste processo.

O ideal seria que todo o combustível entrasse na câmara de combustão e queimasse sem passar pelo processo de decomposição oxidativa e que a energia usada para a atomização do combustível fosse mínima para que o rendimento de combustão alcançasse o máximo valor possível. Desta maneira, além de ser mais bem aproveitada, teria se um ganho na perspectiva ambiental, pois a razão mássica de gases poluentes por combustível seria minimizada.

No contexto deste trabalho é importante saber se a adição do BioQAV-100 ao querosene provoca interferência à estabilidade térmica do combustível, ao aproveitamento de calor no processo de combustão na câmara de combustão e por fim verificar a influência destas variáveis na quantidade e qualidade do produto de combustão que é liberado na atmosfera.

Nesta perspectiva, faz-se necessário usar um conjunto de técnicas de análise instrumental tais como análises térmicas, espectrofotométricas, que nos permita fazer combinações de resultados e prever um modelo reacional daquilo que ocorre no momento da injeção do combustível à câmara de combustão no que se refere a degradações moleculares, perda de calor devido às evaporações que ocorrem e também a qualidade das emissões.

A análise térmica consiste num grupo de técnicas em que uma propriedade física ou química de uma substância é medida de acordo com o tempo ou temperatura na qual uma amostra é confinada a um programa controlado de temperatura a uma atmosfera controlada (Denari *et al*, 2012; Fernandes, 2005). Na Tabela 2 estão mostradas as principais técnicas correlacionadas com as propriedades que podem ser analisadas.

Tabela 2: Relação entre a técnica termogravimétrica

Sigla	Técnica	Propriedade medida
TG	Termogravimétrica	Massa
DTG	Termogravimétrica derivada	Taxa de variação de massa
DSC	Calorimetria exploratória diferencial	Fluxo de energia

No estudo da combustão das blends de 10% e 20% em volume do bioquerosene de babaçu em querosene de aviação (QAV-100) deseja-se compreender o comportamento da estabilidade térmica das moléculas, a energia envolvida no processo de vaporização das moléculas e analisar a qualidade das emissões dos gases de combustão. Então, dentre as técnicas de análises térmicas adequadas para este estudo estão a de termogravimetria (TG ou TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A técnica termogravimétrica é utilizada para medir variações de massa de uma amostra durante um aquecimento ou quando mantida a uma temperatura específica. Na Tabela 3 estão relacionadas os principais eventos térmicos que podem ser observadas pela análise TG (Denari *et al*, 2012).

Tabela 3: Classificação dos principais eventos térmicos (TG).

Mudanças físicas	Mudanças Químicas
Adsorção	<i>Sólido</i> → <i>Gás</i>
Absorção	<i>Sólido A</i> → <i>Sólido B</i> + <i>Gás</i>
Dessorção	<i>Sólido A</i> + <i>Gás</i> → <i>Sólido B</i>
Sublimação	<i>Sólido A</i> + <i>Sólido B</i> → <i>Sólido C</i> + <i>Gás</i>
Vaporização	<i>Líquido A</i> → <i>Gás</i>

A termogravimetria derivada (DTG) nada mais é do que o arranjo matemático que relaciona a variação infinitesimal da massa em termos das variações infinitesimal do tempo, em termos matemáticos, DTG é a derivada primeira da TGA, a Figura 6 mostra o esquema da análise por um analisador termogravimétrico.

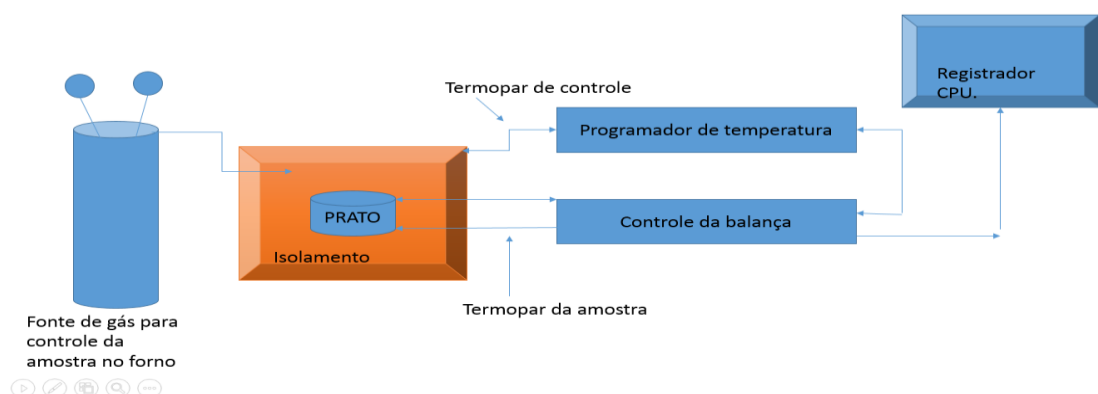


Figura 6. Esquema básico de um equipamento termogravimétrico.

O gráfico da Figura 7 mostra um exemplo gnérico típico de curvas TGA e DTG obtidas na análise de termogravimetria.

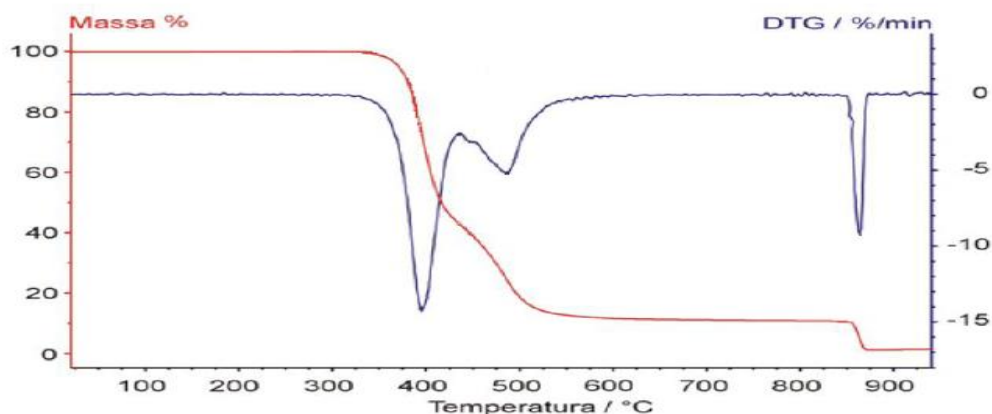


Figura 7. Curva genérica de TGA ou TG (vermelho) e sua derivada, DTG (Azul).

A curva termogravimétrica, em vermelho, representa genericamente a velocidade de mudança de peso com o tempo e a curva termogravimétrica derivada, em azul, representa o coeficiente angular dm/dt (dm - variação de massa, dt - variação do tempo). Quando $dm=0$, o máximo da derivada corresponde o coeficiente angular máximo da curva termográfica, quando dm/dt for mínimo diferente de zero ocorre uma inflexão, uma mudança, do coeficiente angular na curva TG (Fernandes, 2005).

A técnica de DSC tem 2 variantes, uma é a calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência, que consiste num arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia no processo endotérmico ou exotérmico. Na outra variação calorimetria exploratória por fluxo de calor, o arranjo é mais simples no qual a amostra e a referência contidas em suportes distintos são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (Denari *et al*, 2012). Neste trabalho as curvas TGA, DTG e DSC serão obtidas simultaneamente, pelo equipamento de análise se tratar de um equipamento conjugado. Simultaneamente, acoplado ao equipamento haverá ainda um FTIR. Na Figura 8 está representado um diagrama esquemático de um equipamento genérico para a análise térmica associada a análise de FTIR e indicando como se dá o fluxo das informações experimentais pelo equipamento.

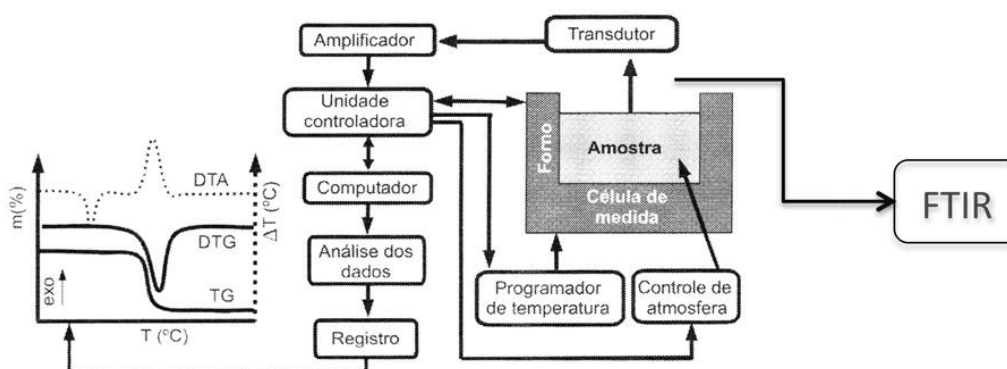


Figura 8. Representação esquemática do equipamento de TGA-DSC acoplado a um FTIR (Canevarolo, 2007).

A Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) consiste na análise química de materiais mediante a radiação de infravermelho. O infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A região mais útil para análise FTIR está situada entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} denominado infravermelho médio.

O processo de análise consiste na quantidade de energia que uma amostra recebe do aparelho FTIR e na quantidade de energia que a amostra devolve ao detector do aparelho. A energia que em parte é absorvida pela molécula fica nela armazenada nos módulos vibracionais da molécula que é uma característica de cada espécie de molécula. De acordo com Denari *et al* (2012), a espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos

átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra e a determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Por apresentar um padrão vibracional para cada variação destas interações, estes modos vibracionais característicos são tabelados. Muitas vezes os modos vibracionais de arranjos químicos diferentes são bastante semelhantes, contudo mediante a combinação de dados desta técnica com outras técnicas e/ou com dados históricos da amostra é possível decidir sobre a identidade da amostra concluindo as características qualitativas do material analisado (Canevarolo, 2007).

3.0. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento térmico das blendas de 10% e 20% de bioquerosene do óleo de babaçu em querosene de aviação.

3.1. Objetivos específicos

Analisar o comportamento térmico da adição do bioquerosene do óleo de babaçu, nas proporções de 10% e 20% em volume, ao querosene de aviação, verificando a interferência na estabilidade térmica oxidativa do combustível e quais os gases provenientes deste processo, mediante a técnica de análise térmica (TGA/DSC) acoplada à técnica de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier FTIR.

4. METODOLOGIA

Os resultados deste trabalho foram obtidos mediante a execução das seguintes etapas: transesterificação do óleo de babaçu, separação de fases leve e pesada mediante o tratamento de destilação, preparo das blendas de combustível e biocombustível, ensaio de espectrometria da matéria-prima e dos materiais produzidos no processo de esterificação e, por último, os ensaios de termogravimetria acoplado ao ensaio de infravermelho com transformada Fourier. A Figura 9 apresenta o organograma das etapas descritas.

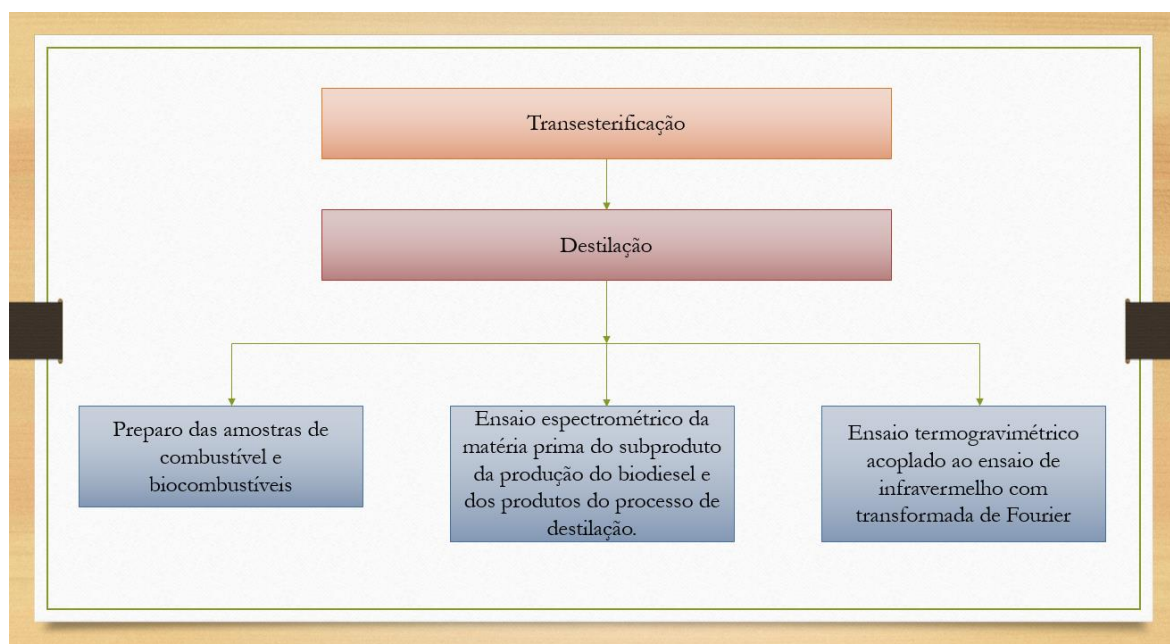


Figura 9. Fluxograma dos ensaios executados na fase experimental deste trabalho

4.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Todos os métodos laboratoriais de obtenção do biodiesel para destilação do bioquerosene do óleo de babaçu contidos neste trabalho teve por base o trabalho realizado por Joao Batista Filho, 2010.

A obtenção do bioquerosene de babaçu foi nas seguintes condições: 0,8% em massa de hidróxido de potássio em metanol, temperatura de 50°C e tempo de processo de transesterificação de 60 minutos.

4.2. PREPARAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE BABAÇU

O processo de síntese do biodiesel etílico a partir do óleo de babaçu consistiu nas seguintes etapas: reação do óleo de babaçu com a mistura álcool/catalisador em constante agitação sob temperatura de 50°C, separação dos ésteres e da glicerina por decantação, purificação por lavagem e a secagem do biodiesel por vaporização a vácuo. O procedimento está ilustrado na Figura 10.

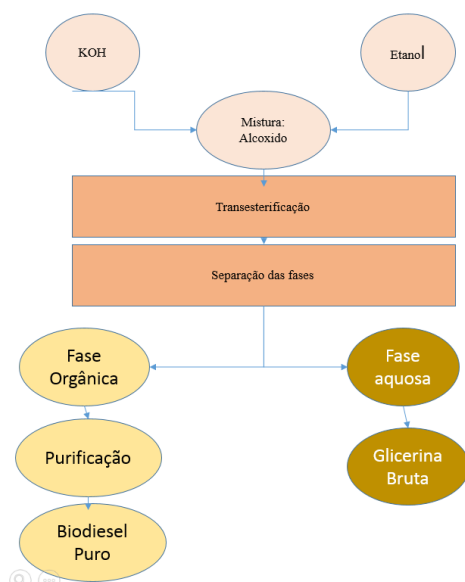


Figura 10. Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental para obtenção do biodiesel do óleo de babaçu.

A produção do biodiesel foi realizada em escala de laboratório com 300 g de óleo de babaçu, que foi previamente aquecido em banho-maria no rota-evaporador obedecendo-se as condições reacionais de 0,8% em massa de catalisador a 50°C de temperatura e um tempo de processamento de 1 hora.

O metanol e o KOH foram misturados à parte até a solubilização total do catalisador, em seguida, a mistura foi adicionada ao reator contendo o óleo de babaçu aquecido a 50°C (Figura 11 A). A síntese iniciou-se nesse momento, mantendo a mistura no balão girando a 200 RPM naquela temperatura até o tempo de 1 hora.

Após a reação de transesterificação, a mistura obtida passou por um processo de destilação à pressão reduzida, para a remoção do álcool em excesso (Figura 11 B).

Em seguida, a mistura éster/glicerina foi transferida para um funil de decantação, mantida em repouso por 12 h, obtendo-se duas fases: a superior contendo o biodiesel e a inferior contendo a glicerina (Figura 11 C).

O biodiesel etílico de óleo de babaçu foi lavado inicialmente com água destilada a 50°C, a segunda lavagem foi realizada com solução de H_3PO_4 0,5 M e as demais com água destilada a 50°C. Completada a etapa de lavagem, deixou-se a mistura (biodiesel/água) em repouso em um funil de decantação por 20 min., a fim de promover a completa separação das fases. O quantitativo de lavagens foi estabelecido pelo monitoramento do pH da água de lavagem que deve permanecer em torno de 7 idêntico ao da água destilada, indicando desta forma a completa neutralização do catalisador.

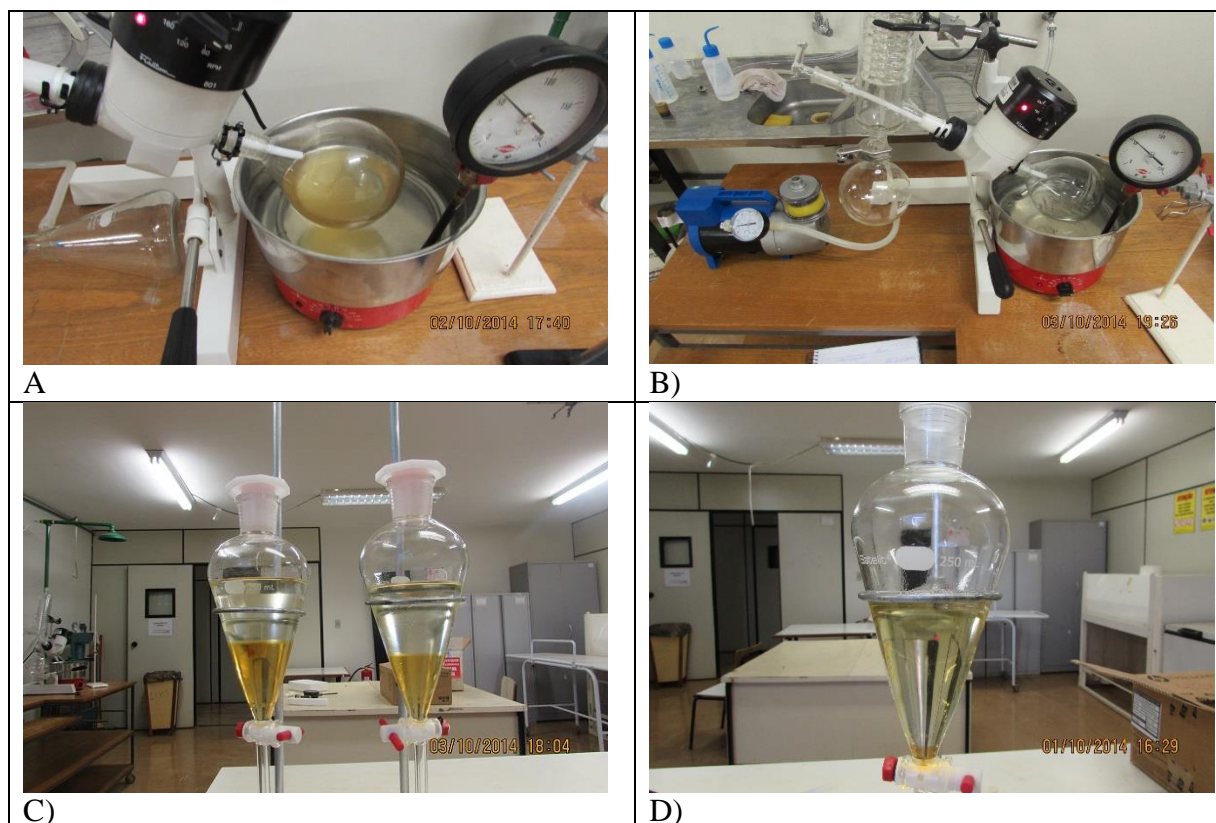


Figura 11. Principais etapas do processo de transesterificação: A) Transesterificação; B) Destilação; C) Remoção da glicerina; D) Biodiesel purificado.

Após o procedimento de lavagem, o biodiesel obtém um aspecto visual translúcido como se verifica na Figura 11 D.

4.3 - DESTILAÇÃO DO BIODIESEL E OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LEVE DE BIOQUEROSENE

A montagem do equipamento de destilação consistiu em interconectar os componentes do destilador. A boca do balão (1) de aquecimento do destilador foi conectada adequadamente a uma tubulação cuja extremidade de conexão, em formato de um tronco de cone foi articulada por engrenagens ao motor do destilador. Esse mecanismo de articulação entre o bico da conexão e o motor é projetado para que no processo de destilação o motor transmita movimento de rotação ao balão que gira a uma determinada velocidade em rpm, de maneira, a garantir a máxima homogeneidade química do líquido e principalmente a homogeneidade térmica através do conteúdo de destilação. A montagem do equipamento está ilustrada na Figura 12.



Figura12. Equipamento usado no processo de destilação do bioquerosene.

Quando os componentes foram conectados de acordo com a Figura 12, o destilador ficou pronto para operar.

O conteúdo de biodiesel produzido no processo de transesterificação do óleo de babaçu foi transferido adequadamente para o balão de aquecimento do destilador, o balão com o conteúdo foi acoplado ao destilador de maneira que uma fração da sua superfície ficou acomodada sobre a água contida no banho-Maria. A destilação iniciou-se logo que a fonte de aquecimento da manta, o fluxo de água e a bomba de vácuo foram acionados.

As condições de destilação foram: balão (1) sob rotação de 50rpm e pressão de 8 cmHg, incremento linear da temperatura com o tempo até a faixa de 90°C, incremento irregular da temperatura até atingir a marca de 127°C, manutenção dessa temperatura por 20 min.

Observou-se a formação das primeiras frações de bioquerosene na marca de 90°C e o corte ocorreu a 127°C.

4.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDA BIOQUEROSENE/QUEROSENE

A blenda de 10% em volume foi preparada transferindo-se 2,5 mL do bioquerosene, com o uso de uma pipeta de 5 mL, para um balão volumétrico e em seguida completou-se o volume do balão de 25 mL até o menisco, com querosene. Praticou-se o mesmo procedimento no preparo da blenda de 20%. Bioquerosene e querosene puros também foram caracterizados.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA A PREPARAÇÃO DO BIOQUEROSENE E QUEROSENE POR FTIR

Espectros de infravermelho de cada um desses materiais foram obtidos com o aparelho de espectroscopia (Espectrofotômetro Nicolet 10 da ThermoScientific) mediante a técnica de contato denominada Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance, ATR). O aparelho contém uma abertura com uma lente cristalina de seleneto de zinco com elevado índice de refração e baixo índice de absorção na região do infravermelho. Sobre essa lente deposita-se a amostra a ser analisada no infravermelho. As amostras foram analisadas entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

4.6 ANÁLISE TÉRMICA ACOPLADA A FTIR DAS BLENDS DE BIOQUEROSENE/QUEROSENE EM COMPARAÇÃO AOS COMBUSTÍVEIS PUROS

O diagrama apresentado na Figura 13 traz de forma resumida as etapas da metodologia propostas para avaliação da adição do bioquerosene ao querosene de aviação.

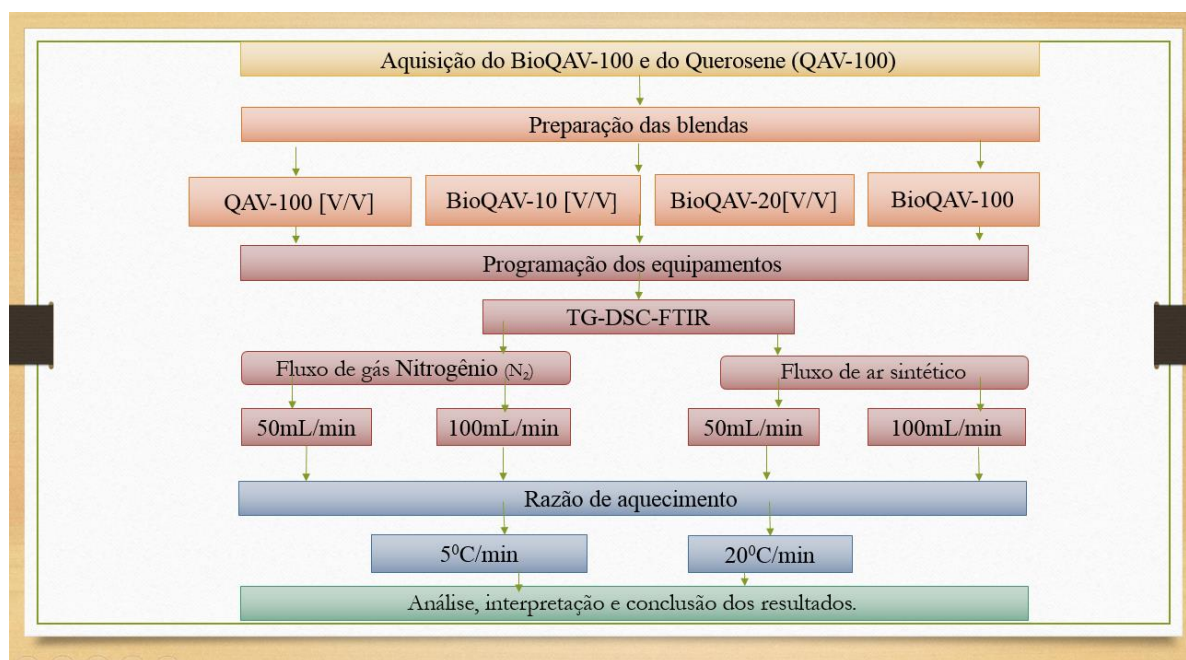


Figura 13. Fluxograma do resumo das etapas da metodologia proposta para avaliação da estabilidade térmica das blends de BioQAV-100 e QAV-100.

As amostras de blends de 10% (BioQAV-10) e 20% (BioQAV-20) em volume de bioquerosene de babaçu em querosene, bioquerosene de babaçu (BioQAV-100) e querosene de aviação (QAV-100) foram submetidas à análise de termogravimetria e calorimetria exploratória derivada no equipamento SDT Q 600 TA, acoplada ao FTIR. As amostras

foram analisadas de temperatura ambiente até 300°C sob atmosfera inerte (N₂) ou oxidativa (ar sintético) a fluxos 50mL/min e 100mL/min e em taxas de aquecimento que variaram de 5°C/min e 20°C/min., totalizando 32 ensaios.

Os gases provenientes do analisador térmico (TGA/DSC) foram guiados por meio de uma linha de transferência aquecida (200°C) passando por dentro de uma célula de fluxo de interface TGA-IR pré-aquecida a 230°C, onde os gases analisados resultaram em espectros recolhidos a cada minuto. Cada espectro foi construído após 64 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ entre a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS POR FTIR

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho do bioquerosene puro, das frações pesadas da destilação, do óleo de babaçu e das amostras de BioQAV-10, BioQAV-20, BioQAV-100 e do QAV-100.

De acordo com a relação matemática proposta por Beer Lambert, ($A = a \cdot b \cdot c$), onde A é a absorbância, a é o coeficiente de absorção do espectrômetro, l é a distância percorrida pelo infravermelho na amostra e c a concentração das espécies químicas analisadas. Verifica-se que a intensidade do pico está diretamente relacionado com a concentração das espécies químicas analisadas.

Os espectros da Figura 14-A mostraram as regiões do infravermelho e as intensidades de absorções dos grupos de ligações dos compostos analisados. Essas regiões possuem características de absorção com picos similares, porém, com intensidades diferentes. O espectro do bioquerosene apresenta picos mais intensos seguindo em ordem decrescente pelos espectros das frações pesadas e do óleo de babaçu.

A comparação entre os gráficos presentes na Figura 14-B mostra que os espectros de infravermelho das amostras de BioQAV-10, BioQAV-20, BioQAV-100 e do QAV-100 são idênticos na forma dos picos e na região de absorção, enquanto que, o espectro do QAV-100 não se observa a presença dos picos D = 1740 cm⁻¹, H = 1250 cm⁻¹, I = 1190 cm⁻¹, J = 1163 cm⁻¹, L = 1105 cm⁻¹, M = 1000 cm⁻¹ e N = 880 cm⁻¹.

De acordo com a literatura (Siverstein *et al*, 2007) os picos A = 2948 cm⁻¹, B = 2921 cm⁻¹ e C = 2852 cm⁻¹ são próprios de deformações axiais de (C-H) que ocorrem na região de 3000 a 2840 cm⁻¹, o pico D = 1740 cm⁻¹ é característico da deformação axial C=O de ésteres alifáticos saturados que ocorre na região compreendida entre 1750 e 1735 cm⁻¹, os picos E

$=1456\text{ cm}^{-1}$ e $F = 1423\text{ cm}^{-1}$ são característicos das deformações angulares dos grupos CH_3 , CH_2 e C-H que ocorrem na região de 1450 a 1375 cm^{-1} , o pico $G=1365\text{ cm}^{-1}$ é característico à deformações angular assimétrica do grupo C-H_3 , os picos $H=1246\text{ cm}^{-1}$, 1190 cm^{-1} , $J=1165\text{ cm}^{-1}$, $L=1107\text{ cm}^{-1}$ e $M=1000\text{ cm}^{-1}$ são picos característicos às vibrações de deformações axiais de C-O (vibrações assimétricas acopladas C-C(=O)-O), o pico $N=884\text{ cm}^{-1}$ é característico das deformações angulares planares do metileno e, por último, o pico $O = 719\text{ cm}^{-1}$ é caraterístico das deformações angulares planares C-H dos grupos CH_2 , o pico $K=3293\text{ cm}^{-1}$ é característico das deformações axiais do grupo O-H das ligações intermoleculares de álcoois.

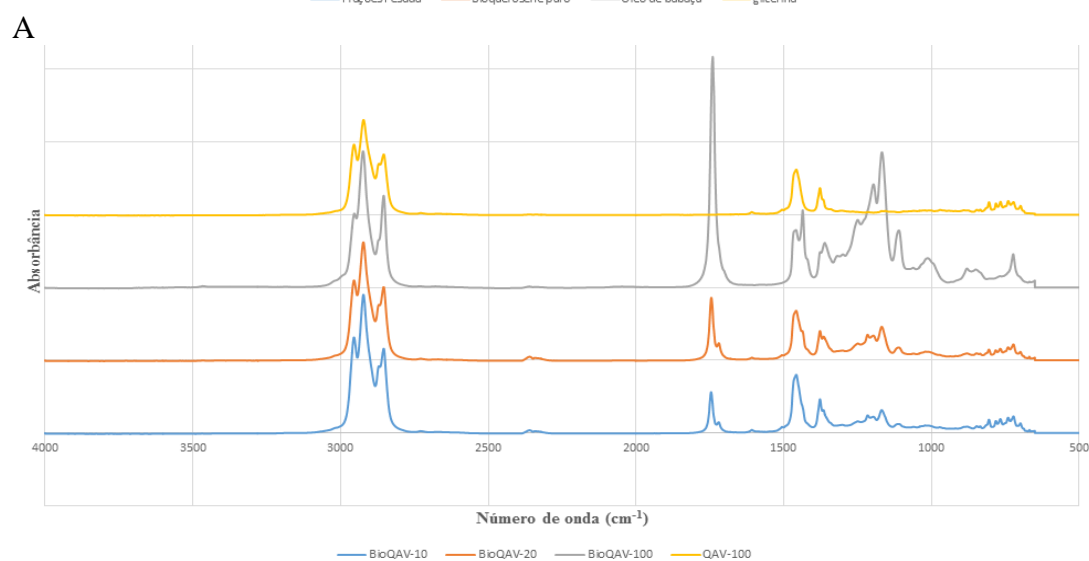
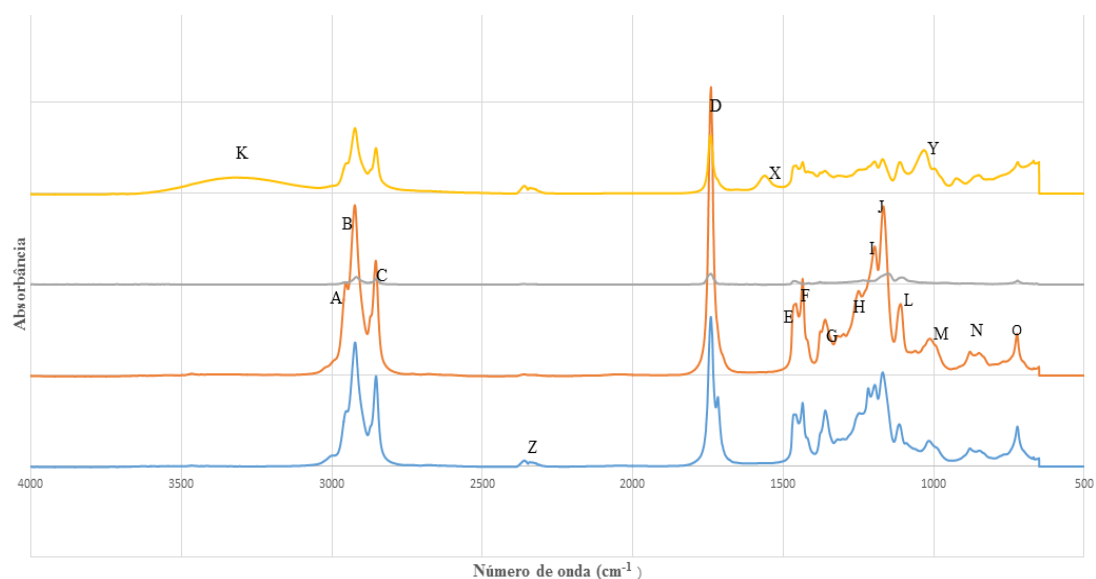


Figura 14 Espectros de FTIR para A: frações pesadas da destilação, do bioquerosene, do óleo de babaçu, e da glicerina e B: BioQAV-10, BioQAV-20, BioQAV-100 e QAV-100.

De posse dos resultados é possível inferir que os materiais analisados pelos espectros contidos na (Figura 14-A) são compostos orgânicos oxigenados, sendo que o óleo de babaçu, bioquerosene e as frações pesadas da destilação são constituídos por substâncias orgânicas da classe dos ésteres enquanto que glicerina pertence à classe dos álcoois.

O espectro referente a amostra de glicerina apresenta um pico na região de 1741cm^{-1} , que é característico de substâncias pertencentes a classe dos ésteres, indicando que a glicerina analisada está contaminada com biodiesel.

Os resultados de FTIR mostraram que o procedimento de transesterificação foi eficiente porque, mesmo verificando pico a pico que o óleo de babaçu apresenta os mesmos sinais característicos aos sinais observados nas amostras do bioquerosene, a intensidade dos sinais indica que os grupamentos químicos responsáveis pelas vibrações desses sinais estão em ambientes químicos diferentes, além do mais, o espectro relativo à amostra de glicerina, quando se compara pico a pico os resultados experimentais com os valores tabelados na literatura, confirma que realmente houve a produção de glicerina um dos principais produtos da transesterificação dos óleos vegetais (Siverstein *et al*, 2007).

Da correlação pico a pico dos espectros da Figura 14-B com os valores tabelados na literatura (Siverstein *et al*, 2007) pode se inferir que o querosene é um hidrocarboneto puro, e o BioQAV-100 é um éster. Observou-se se que a técnica de ATR foi sensível a adição do BioQAV-100 ao QAV-100, visto que a adição de 10% em volume do BioQAV-100 ao QAV-100 fez com que aparecesse o pico D em 1740 cm^{-1} que é característico às vibrações de deformações axiais C=O do agrupamento C-C(=O)-O da classe dos ésteres.

Os resultados desta análise contribuíram com informações acerca da natureza química das blendas a serem analisadas nos ensaios de termogravimetria acoplada ao infravermelho por transformada de Fourier. O resultado dos ensaios espectrométricos de infravermelho do bioquerosene puro, do óleo de babaçu, da glicerina, do BioQAV-10, do BioQAV-20, do BioQAV-100, do QAV-100 e das frações pesadas do processo de destilação contêm informações preliminares sobre as estruturas moleculares das substâncias constituintes desses materiais que auxiliarão nos estudos e análises subsequentes.

5.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS PRODUTOS POR TGA E DSC

A Figura 15 mostra o tipo de informação obtida na termogravimetria. As curvas apresentam apenas um estágio de evaporação/degradação e para o conjunto de curvas citadas na Figura 15, o bioquerosene foi o composto mais estável termicamente, com relação as condições adotadas para esta análise.

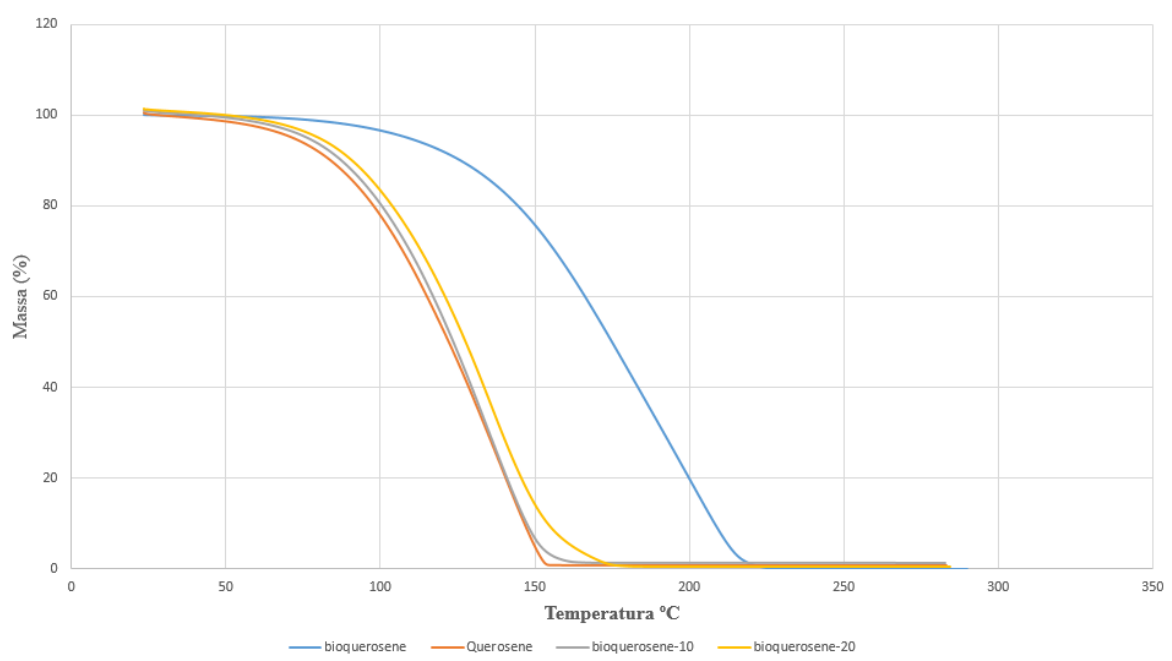


Figura 15. Curvas TGA obtidas sob atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min para o bioquerosene, querosene, blends de 10% e 20% v/v.

Quanto a adição de BioQAV-100 ao QAV-100 observou-se da coleção de curvas TGA obtidos no conjunto das análises que em qualquer condição de fluxo de ar, taxa de aquecimento e atmosfera, a comparação entre as estabilidades térmicas, de acordo com a qualidade do material, segue sempre o mesmo padrão, sendo, o bioquerosene o mais estável, seguido pelas blends de 20% e 10% em volume de bioquerosene de babaçu em querosenede aviação, e o querosene puro. O padrão gráfico das análises está exemplificado pelo resultado obtido com o ensaio termogravimétrico realizado com as amostras sob atmosfera de gás nitrogênio, fluxo de gás de 50mL/min e taxa de aquecimento a 20°C/min apresentado na Figura 15.

A Tabela 4 traz informações obtidas a partir das análises termogravimétricas para todas as condições e amostras.

Quanto as variações de taxa de aquecimento, observa-se a partir dos dados contidos na Tabela 4 que variando a taxa de aquecimento, mantendo as outras variáveis experimentais constantes, aumentaram-se a $T_{(onset)}$, temperatura na qual se inicia o processo de vaporização das amostras, e a T_{max} , temperatura na qual ocorre maior perda de massa no sistema, o que indica que os combustíveis analisados são sensíveis à taxa de aquecimento, quanto maior a taxa de aquecimento maior a estabilidade térmica obtida.

Tabela 4: Resultados de estabilidade térmica TGA, e DSC para os materiais sob diferentes atmosferas, fluxo de gás e taxa de aquecimento.

Material	$T_{(onset)}$ °C	$T_{(pico)}$ DSC °C	$T_{(max)}$	$T_{(resíduo)}$ °C	Resíduo %	TGA %	ΔH_{vap}
Grupo 1 N ₂ ; 50mL/min; 5°C/min							
Bioquerosene	89,88	173,80	169,90	195,17	0,00	16,84	176,60
Querosene	62,59	110,94	105,65	162,50	0,00	34,19	219,10
Bioquerosene 10%	63,67	113,20	109,68	148,86	0,00	35,40	210,30
Bioquerosene 20%	65,39	119,93	110,40	297,00	0,04	41,938	202,00
Grupo 2 N ₂ ; 50mL/min; 20°C/min							
Bioquerosene	120,30	204,01	199,27	289,00	0,08	20,83	187,50
Querosene	94,65	150,87	139,92	288,10	0,22	27,63	191,00
Bioquerosene 10%	97,61	148,89	138,14	288,20	0,41	32,37	184,10
Bioquerosene 20%	92,08	148,14	138,69	178,00	0,00	36,43	188,30
Grupo3 N ₂ ; 100mL/min; 5°C/min							
Bioquerosene	88,40	162,50	168,34	184,70	0,00	15,40	135,90
Querosene	57,64	111,29	107,88	297,00	0,31	31,12	225,20
Bioquerosene 10%	60,03	148,89	111,56	144,50	0,00	36,69	184,80
Bioquerosene 20%	56,16	109,99	107,35	145,70	0,002	40,10	214,90
Grupo 4 N ₂ ; 100mL/min; 20°C/min							
Bioquerosene	119,02	202,44	200,40	288,00	1,30	19,95	187,70
Querosene	98,81	149,05	137,82	288,05	0,98	32,09	185,80
Bioquerosene 10%	91,38	144,34	133,64	288,60	0,05	32,04	193,80
Bioquerosene 20%	93,85	144,27	134,76	288,00	0,53	39,50	192,20
Grupo 5 Ar sintético; 50 mL/min 5°C/min							
Bioquerosene	90,89	168,75	175,54	195,00	0,000	15,65	197,00
Querosene	60,29	110,27	106,65	297,00	0,13	30,60	214,20
Bioquerosene 10%	59,29	106,90	103,38	297,00	0,16	33,55	213,20
Bioquerosene 20%	64,93	113,60	110,62	297,00	0,94	42,68	191,40
Grupo 6 Ar sintético; 50mL/min; 20°C/min							
Bioquerosene	125,07	218,90	205,70	288,00	0,15	22,33	208,01
Querosene	91,16	150,81	140,05	288,70	0,74	28,81	199,01
Bioquerosene 10%	93,20	145,61	134,44	280,80	0,22	31,58	185,08
Bioquerosene 20%	91,53	145,38	134,72	288,75	0,35	37,72	194,90
Grupo 7 Ar sintético; 100mL/min; 5°C/min							
Bioquerosene	88,34	163,00	170,88	297,55	0,84	16,97	178,80
Querosene	60,63	115,5	112,18	127,44	0,00	26,35	221,50
Bioquerosene 10%	62,76	109,40	105,74	297,50	0,032	38,23	215,00
Bioquerosene 20%	62,00	114,37	112,02	297,00	0,010	36,61	188,50
Grupo 8 Ar sintético; 100mL/min; 20°C/min							
Bioquerosene	119,54	201,94	202,11	288,00	1,30	17,43	172,80
Querosene	96,81	150,06	137,60	288,00	0,83	32,09	184,00
Bioquerosene 10%	94,58	147,37	136,07	288,00	0,20	33,75	186,00
Bioquerosene 20%	100,43	148,70	138,14	288,00	1,10	40,66	170,00

Quanto as variações de fluxo de gases, observando a Tabela 4 verificou-se que não existe uma regularidade entre a variação do fluxo de gases, quando as outras variáveis se mantêm constantes.

Analisando os materiais na condição de taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de gás de nitrogênio e nas condições de fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$ e $100\text{mL}/\text{min}$, por comparação, observou-se que o aumento do fluxo de gás diminuem a temperatura $T_{(\text{onset})}$ de todas amostras indicando que, neste caso, o incremento de fluxo de gás diminuiu a estabilidade térmica das amostras. Nessa comparação, verificou-se que a condição de menor estabilidade térmica foi a do BioQAV-20 sobre fluxo de $100\text{mL}/\text{min}$.

Fazendo essa mesma comparação para taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, observou-se que o aumento do fluxo de gás diminuiu a estabilidade térmica do BioQAV-100 e do BioQAV-10, por outro lado, aumentou-se as estabilidades térmicas do QAV-100 e do BioQAV-20, sendo que a maior estabilidade foi observada para o BioQAV-100 sob fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$ e a menor para BioQAV-20 sob fluxo de $100\text{mL}/\text{min}$.

Esse mesmo raciocínio foi seguido para se comparar os resultados de estabilidade térmica obtidos nos ensaios com ar sintético. Para taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e aumento do fluxo de ar de $50\text{mL}/\text{min}$ para $100\text{mL}/\text{min}$, observou-se um aumento de estabilidade térmica para a amostra de BioQAV-10 e uma diminuição para as amostras de BioQAV-100, BioQAV-20 e irrelevante no caso do QAV-100, verificando que a condição de maior estabilidade foi observada para o BioQAV-100 sob fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$. Para taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ observou-se que o aumento do fluxo aumentou a estabilidade térmica do QAV-100 e do BioQAV-10 e a diminuição das estabilidades térmicas do BioQAV-100 e do BioQAV-20, observando que a condição de maior estabilidade foi observada para o BioQAV-100 sob o fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$ e a menor para o QAV-100 sob fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$.

Sobre as variações de atmosferas, analisando a Tabela 4 observou-se se que sob atmosferas diferentes entre gás nitrogênio e ar sintético, na condição de fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$, taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$ e taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com exceção do BioQAV-100, os demais combustíveis têm maior estabilidade térmica na atmosfera de gás nitrogênio. Quando se verifica este comportamento sob fluxo de $100\text{mL}/\text{min}$ variando-se as taxa de aquecimento, observou-se que o BioQAV-100 foi insensível a mudança de taxa de aquecimento, enquanto que, as demais amostras apresentam maiores estabilidades na atmosfera de ar sintético.

Observando as variações de entalpia de vaporização quando se avalia a adição do bioquerosene ao querosene de aviação e comparando os valores de variação de entalpia obtidos nos ensaios de DSC, entre o querosene e o bioquerosene, em cada grupo da Tabela-4, verificou-se que a variação de entalpia de vaporização do querosene é maior que a variação de entalpia de vaporização do bioquerosene e que o incremento do bioquerosene ao querosene faz com que a entalpia de vaporização do querosene diminua proporcionalmente ao incremento.

Quando se mantém constante a atmosfera, o fluxo de gás e aumenta a taxa de aquecimento de 5°C/min para 20°C/min nos ensaios, observou-se, no geral, através dos resultados, que as variações de entalpia de vaporização tendem a ser menores. O BioQAV-100 tem um comportamento inverso quando analisado sob atmosfera de gás nitrogênio.

As condições experimentais, que apresentaram as menores variação de entalpia de vaporização, no conjunto dos grupos, foram: atmosfera de ar sintético, fluxo de 100mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Com relação a variação do fluxo de gás, no geral verificou-se que não existe uma relação de regularidade entre o aumento de fluxo de gás e a variação de entalpia de vaporização das amostras. Contudo sob a atmosfera de ar sintético, o aumento do fluxo de ar sintético de 50mL/min para 100mL/min para uma determinada amostra, sob taxa de aquecimento constante, aumentou-se a variação de entalpia de vaporização para as amostra de QAV-100 e BioQAV-10 e diminui a entalpia de vaporização nas amostras de BioQAV-100 e BioQAV-20.

Com relação a variação de atmosfera sob as mesmas condições de fluxo e taxa de aquecimento, não se verificou uma regularidade de variação dos valores de entalpia de vaporização dos materiais obtidos pelos ensaios de DSC. Contudo observa-se que o BioQAV-100 e o BioQAV-10 apresentaram os menores valores de entalpia de vaporização nas atmosferas de gás nitrogênio. O QAV-100 e o BioQAV-20, no geral, apresentam menores valores nas atmosferas de ar sintético.

5.3.CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA AO FTIR

Os resultados dos ensaios de infravermelho são interpretados através dos espectros de FTIR, onde os picos característicos distribuídos na direção das ordenadas expressa a natureza química das substâncias contidas nas amostras analisadas, enquanto que a posição

dos picos projetada no eixo das abscissas informa a absorbância de um determinado agrupamento químico que constituem as estruturas moleculares das amostras, que pode ser usado para se estimar a relação entre as concentrações das classe de compostos químicos presentes na amostra. Os resultados do FTIR escolhidos para as análises de dados foram aqueles obtidos no momento de maior taxa de vaporização das amostras, esses valores foram obtidos a partir dos resultados da curva de derivação da TGA/DTG.

Para facilitar os estudos, montou-se a Tabela 5, em grupos de dados, semelhante a Tabela 4. Em cada grupo, nas colunas estão dispostos os dados da intensidade de pico, verificados nos espectros obtidos nos ensaios de FTIR, e nas linhas o nome das amostras.

A maioria dos gráficos apresentaram 3 bandas características de absorção, uma na região de 3000 cm^{-1} a 2880 cm^{-1} (os picos nessa região são característico das vibrações simétricas de C-H), uma na região de 2350 cm^{-1} (os picos nessa região são característicos às deformações axiais simétrica do CO_2) e outra na região de 1750 cm^{-1} a 1735 cm^{-1} (os picos nessa região são característicos das deformações axiais do grupo C=O dos ésteres), o espectro da Figura 16 exemplifica esse comportamento.

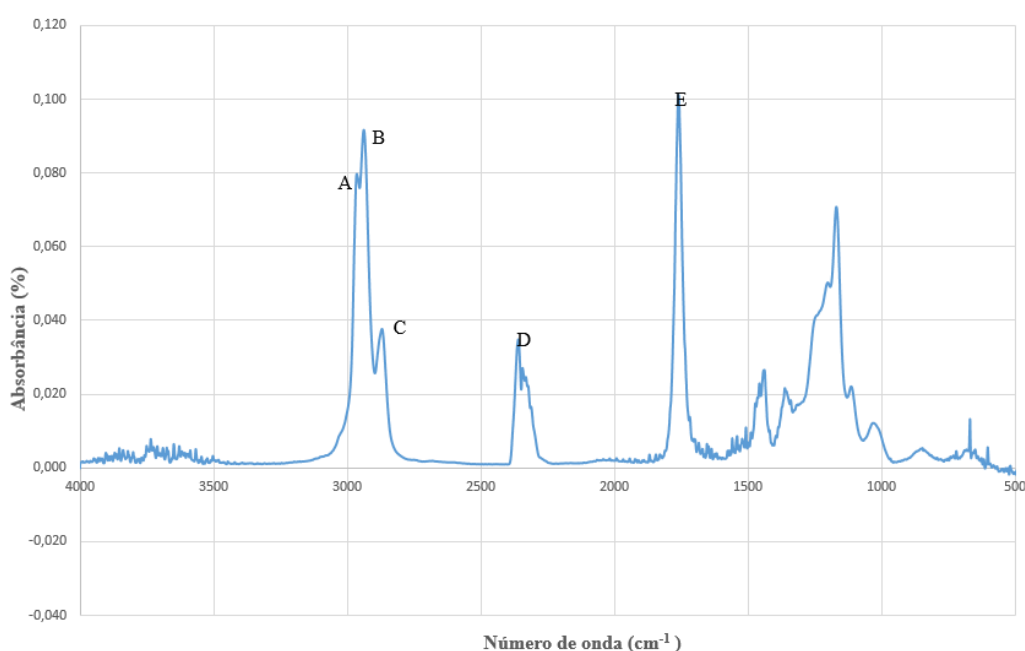


Figura 16. Espectro de infravermelho obtido no ensaio de TGA/FTIR com a amostra de bioquerosene sob atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

A comparação entre os espectros obtidos mediante a técnica de TGA/FTIR Figura 16 com os gráficos das amostras obtidos pela técnica ATR da Figura 14, no que se refere a posição dos picos no espectro e suas intensidades, permitiram se propor um modelo sobre a

influência da adição do bioquerosene ao querosene de aviação quanto as transformações físico-químicas dos materiais analisados durante os ensaio termogravimétricos.

Tabela 5: Estabilidade térmica oxidativa dos materiais sob diferentes atmosferas, fluxo de gás e rampa de aquecimento

Material	Intensidade pico % Região 3000 a 2880 cm ⁻¹ (Vibrações simétricas C-H)	Intensidade de pico % Região 2350 deformação axial simétrica do CO ₂	Intensidade de pico % Região 1750-1735 cm ⁻¹ Deformação axial do grupo C=O dos ésteres
Grupo 1	N ₂ ;	50mL/min;	5 °C/min
Bioquerosene	0,131	0,064	0,13
Querosene	0,356	0,061	0,000
Bioquerosene 10%	0,335	0,045	0,01
Bioquerosene 20%	0,295	0,016	0,021
Grupo 2	N ₂ ;	50mL/min;	20 °C/min
Bioquerosene	0,098	0,178	0,098
Querosene	0,511	0,008	0,000
Bioquerosene 10%	0,503	0,000	0,000
Bioquerosene 20%	0,457	0,006	0,003
Grupo 3	N ₂ ;	100mL/min;	5 °C/min
Bioquerosene	0,165	0,020	0,00
Querosene	0,110	0,060	0,000
Bioquerosene 10%	0,224	0,078	0,001
Bioquerosene 20%	0,171	0,020	0,017
Grupo 4	N ₂ ;	100mL/min;	20 °C/min
Bioquerosene	0,048	0,102	0,056
Querosene	0,299	0,001	0,000
Bioquerosene 10%	0,292	0,000	0,000
Bioquerosene 20%	0,277	0,001	0,000
Grupo 5	Ar sintético;	50mL/min;	5 °C/min
Bioquerosene	0,070	0,107	0,08
Querosene	0,241	0,013	0,000
Bioquerosene 10%	0,283	0,037	0,04
Bioquerosene 20%	0,285	0,000	0,013
Grupo 6	Ar sintético;	50mL/min;	20 °C/min
Bioquerosene	0,464	0,027	0,010
Querosene	0,465	0,020	0,000
Bioquerosene 10%	0,396	0,000	0,004
Bioquerosene 20%	0,460	0,022	0,013
Grupo 7	Ar sintético	100mL/min;	5 °C/min
Bioquerosene	0,042	0,056	0,029
Querosene	0,151	0,000	0,000
Bioquerosene 10%	-----		
Bioquerosene 20%	0,143	0,057	0,006
Grupo 8	Ar sintético	100mL/min;	20 °C/min
Bioquerosene	0,070	0,030	0,050
Querosene	0,273	0,020	0,000
Bioquerosene 10%	-----		
Bioquerosene 20%	0,273	0,013	0,000

A seguir tem-se uma discussão sobre a influência de cada variável experimental sobre os comportamentos químico dos gases produzidos durante as análises térmicas mediante as interpretações dos gráficos de FTIR.

Quanto a adição do bioquerosene ao querosene de aviação de acordo com as intensidades dos picos verificados em cada grupo da Tabela 5, observou-se que os gases oriundos da vaporização do querosene apresentaram uma concentração maior de hidrocarbonetos do que a dos gases de vaporização das demais amostras, visto que o seus respectivos espectros, em comparação aos espectros das outras amostra, apresentam os picos característicos na região de $3000 - 2880 \text{ cm}^{-1}$ com maior intensidade. Por outro lado, verificou-se que a concentração de CO_2 das amostras dos gases proveniente das vaporizações do querosene foi sempre menor do que aquelas observadas nas demais amostras, visto que os picos na região de 2350 cm^{-1} observados nos espectros dos ensaios do querosene foram todos de menor intensidade em relação aos observados para as outras amostras. Foi possível observar, também, que o querosene avaliado é constituído por substâncias pertencentes apenas à classe dos hidrocarbonetos pois todos os picos de absorção observados nos espectros estão característicos apenas a essa classe de substâncias.

Quando se variou a taxa de aquecimento e mantiveram-se as demais variáveis termoquímicas constantes, sob atmosfera de gás nitrogênio, observou-se se que os picos característicos as vibrações C-H tem suas intensidades aumentadas para o querosene e diminuída para o bioquerosene, devido a influência do querosene, observa-se que as intensidades dos picos das blendas BioQAV-10 e BioQAV-20 foram, também, aumentadas. Enquanto que os picos relativos às vibrações axiais C=O do gás carbônico apresentou o comportamento inverso.

Quando se variou a taxa de aquecimento e mantiveram-se as demais variáveis termoquímicas constantes, sob atmosfera de ar sintético, observou-se se que os picos característicos as vibrações C-H tiveram suas intensidades aumentadas para todos os materiais. Enquanto que os picos relativos às vibrações axiais C=O do gás carbônico, no geral, apresentou o comportamento inverso. Isso indicou que no processo de vaporização, o aumento da taxa de aquecimento favoreceu o aumento da concentração de hidrocarbonetos nos gases de vaporização, em contra partida, diminuiu a concentração de CO_2 .

Quando se variou a taxa de fluxo dos gases e mantiveram-se as demais variáveis termoquímicas constantes, observou-se que todos os picos característicos as vibrações C-H tiveram suas intensidades diminuídas enquanto que as intensidades dos picos relativos às vibrações axiais C=O foram aumentadas. Isso indicou que no processo de vaporização, o

aumento da taxa do fluxo de gás favoreceu a diminuição da concentração de hidrocarbonetos nos gases de vaporização, em contra partida, baseado nos resultados, no geral, favoreceu o aumento na concentração de CO₂.

Mantendo o fluxo dos gases, a taxa de aquecimento constantes e variando a atmosfera, observou-se que as intensidade dos picos relativos às vibrações axiais de C-H foram maiores para os gases vaporizados sob atmosfera de nitrogênio. No entanto, a intensidade dos picos relativos às vibrações dos grupo C=O não apresentou uma regularidade na intensidade.

6.0. CONCLUSÕES

Este trabalho apontou os seguintes propósitos: verificar o quanto a adição do bioquerosene de babaçu ao querosene de aviação interfere na estabilidade térmica do combustível. Verificar a qualidade dos gases proveniente dos processos de vaporizações, com o intuito de modelar os eventos térmicos aos quais os biocombustíveis são submetidos no processo de vaporização no momento anterior à combustão.

Dos resultados proveniente das análises conclui-se que:

- Os resultados obtidos com a técnicas de termogravimetria acoplada com infravermelho com transformada de Fourier e infravermelho com ATR mostraram que essas técnicas foram eficientes para os propósitos citados.
- Os combustíveis; querosene de aviação, bioquerosene do óleo de babaçu e as blends de 10% e 20% em volume de bioquerosene de babaçu em querosene de aviação; são sensíveis à taxa de aquecimento, de forma que, o aumento na taxa de aquecimento aumentou suas estabilidades térmicas. Por outro lado, verificou-se que, para esses combustíveis, o aumento da taxa de aquecimento, em geral, diminuiu seus valores de entalpia de vaporização indicando que sobre taxas de aquecimentos elevadas a energia gasta para a vaporização do combustível é menor.
- A estabilidade térmica dos materiais está bem relacionada com as temperaturas de transição de vaporização e menos relacionada com as suas degradações oxidativas.
- O querosene foi o combustível com maior taxa de vaporização de material orgânico e o bioquerosene apresentou essa taxa bem abaixo dos valores observados para o querosene

- O conjunto dos ensaios que melhor se adequou aos propósitos do objetivo deste trabalho foi aquele praticado sob atmosfera de ar sintético, fluxo de ar de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min porque foi o que apresenta condições de atmosfera semelhante as condições de turbina, maior taxa de vaporização de hidrocarbonetos, baixíssima concentração de gás carbônico presente nos gases de vaporização, chegando a ser zero no caso do BioQAV-10 e é o que as blendas 10% e 20% em volume de bioquerosene em querosene apresentaram entalpias de vaporização

7.0. REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS., **Gasolina, querosene de aviação e combustíveis destilados - Determinação de enxofre mercaptidico-Métodopotenciométrico**, NBR, 2008.

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS., **Combustíveis e solventes - Determinação qualitativa de enxofre ativo pelo ensaio Doctor**, NBR, 2009.
- ANP, Agência nacional do petróleo gás natural e biocombustíveis., **Resolução ANP no 14, de 11. 5. 2012** –Diário Oficial da União DOU 18/05/2012 disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 02/04/2014..
- Airbus, **Future Journeys, Global forecast 2013-2032**, disponível em http://www.airbus.com/company/market/forecast/?eID=dam_frontend_push&docID=33752, acesso em 10/04/2014.
- ALLINGER, NORMAN L., CAVA , MICHEL P. , D e J O N G H, Don C. , JOHNSON Carl R. , LEBEL, Nor man A. , STEVENS, Ca l v i n L., **Q u í mica orgânica**, Tradução da 2^a E d. , Rio de Janeiro : E d. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A , 1976.
- ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS., **Standard specification for aviation turbine fuels**, Standard ASTM D1655-09a. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International; 2010.
- ARAÚJO, PEDRO HENRIQUE MORAIS, **Obtenção do bioquerosene de aviação “Drop In” por pirolise rápida e desoxigenação catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*)**, dissertação de mestrado, em química, Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- BIODIESELBR, 2010., e “Projeto estimula uso de combustível vegetal na aviação civil”, disponível em:31 <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/projeto-estimula-combustivel-vegetal-aviacao>>, acessado em abril de 2014.
- BRASIL, MINISTÉRIO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA, **Programa temático de tecnologias sustentáveis**, secretaria de inclusão social do Ministério de Ciências e Tecnologias, 2010.
- CGEE, CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS CIÊNCIAS, TECNOLOGIA INOVAÇÃO; **Biocombustíveis aeronáuticos progresso e desafios**, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009.
- DENARI, GABRIELA BUENO., TADEU, ÉDER., CAVALHEIRO, GOMES., **Princípios e aplicações de análise térmica**. (Material de Apoio Curso Teórico e Prático), São Carlos: IQSC, 2012.40 p.
- FAPESP, FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO, **Um futuro com energia sustentável iluminando o caminho**, Academia Brasileira de Ciências, 2010. 300p
- FERNANDES , DANIELA MARTINS., **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcoois vinílico)/lignina modificada**, Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- Filho, João Batista da Silva.,**Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais(OGR) em reator químico de baixo custo**. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais), Área de Concentração: Engenharia de Materiais, da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR, 2010.
- HOK, KJELL ALEKLEFT., MIKAEL, EMMA, NYGREM., **Aviation fuel and future oil production scenarios**, Energy Policy 37, p4003-4010, 2009.
- ITA, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, **Emissões atmosféricas do setor aeroespacial no Brasil**, Anais do 15^o Encontro de Iniciação Científica e Pós-graduação do ITA, São José dos Campos , SP, Brasil, 19 a 22 2009.
- LLAMA, ALBERTO., GARCIA-MRTINES, AL-LAL., JESUS, ANA MARIA., CANOIRA, LAUREANO., LAPUERTA ,MARGIN., **Biokerosene from Babassu and Camelina:**

- production and properties of their blends with fossil Kerosene**, Energy & Fuels [0887-0624], p5968-5976, 2012.
- LLAMA, ALBERTO., GARCIA-MARTINES, AL-LAL., JESUS, ANA MARIA., CANOIRA, LAUREANO., LAPUERTA, MARGIN., **Biokerosene from Coconut and Palm Kernel oils: production and properties of their blends with fossil Kerosene**, Fuel, Vol.102 pp.483-490, 2012 .
- Lora, Electo Eduardo Silva., Nascimento, Antônio Rosa., **Fundamentos de geração termoeletrica: Planejamento, Projeto, Geração**, 1ª edição, Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2004.
- KORRES , DIMITRIOS M., KARONIS, DIMITRI, LOIS EURIPIDES, LINCK, MARTINS B, GUPTA, ASHWANINK; **Aviation Fuel JP-5 and Biodiesel on a diesel engines**, Fuel, Vol. 87(1) pp.70-78, 2008.
- MARTINS, MARCOS ANTÔNIO CAMPOS., **A estratégia de adaptação à crise do petróleo**, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, IPEA-Brasília-DF, 1997.
- MOURESCO, INÊS., **Poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana**, R.RA'E GA, Curitiba, n.15, p107-120, Editora UFPR, 2008.
- SOCCOL, CARLOS R., VANDERBERGHE, LUCIANA P S, COSTA, BILL, MEDEIROS, ADENISE B P, FRANSISCO, ANTONIO MARIA, BONOMI, LUIS JOSE, **Brazilian Biofuel: An Overview**, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol.64, pp.897-904, 2005.
- SIVERSTEIN, ROBERTO M., BASSLER, G. CLAYTON., Morrill, TERENCE C., **Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos**. Tradução da 3ª Ed., Rio de Janeiro: Ed Guanabara Editora S.A, 1987.